

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À

L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN INGÉNIERIE

PAR

YASMINE CHAMAM

EFFET DES PARAMÈTRES DE CUISSON SUR LA QUALITÉ DES ANODES

NOVEMBRE 2016

*À maman et papa,*

*Cet ouvrage de celle qui reste - quelque part en eux et quelque  
part en elle- leur petite fille.*

*Yasmine*

## RÉSUMÉ

La fabrication de l'aluminium est réalisée dans une cellule d'électrolyse, et cette opération utilise des anodes en carbone. Les anodes sont fabriquées en mélangeant des matières carbonées (du coke de pétrole, des rejets crus et cuits et des mégots) avec du brai de goudron pour former un matériau ayant une consistance pâteuse. Ensuite, ce matériau est vibrocompacté en forme de gros blocs et puis il est cuit afin de carboniser le liant. Les anodes conduisent le courant électrique nécessaire de la barre jusqu'à l'électrolyte pour la production de l'aluminium par le processus de l'électrolyse. Le carbone est oxydé dans le bain d'électrolyse pendant la réduction de l'alumine.

La cuisson représente de loin l'étape la plus coûteuse dans la fabrication d'anodes [1]. La qualité finale des anodes de carbone et leur comportement dans les cellules d'électrolyse dépendent des conditions du procédé de cuisson. L'amélioration du processus de cuisson d'anodes est une belle opportunité pour réduire les coûts de production et l'émission des gaz à effet de serre.

L'objectif global de ce projet est l'étude de l'effet des paramètres de cuisson sur la qualité finale des anodes cuites. Ces paramètres incluent ceux de la fabrication des anodes crues, des propriétés des matières premières et le taux de chauffage. Une recherche bibliographique a été menée et une méthodologie détaillée a été mise au point pour faciliter le déroulement des travaux.

La première partie du travail consistait à l'étude de la relation entre les conditions de cuisson telles que le taux de chauffage, la présence d'un palier, et la période de maintien du palier avec les propriétés d'anodes. Des échantillons provenant des anodes industrielles ont été préparés, caractérisés et ensuite cuits au laboratoire à différents taux de chauffage et en introduisant un palier afin d'examiner l'impact de ces derniers sur les propriétés d'anode. Un modèle de réseau de neurones artificiels a été appliqué, ce dernier permet une meilleure compréhension de la relation entre les paramètres de départ (densité apparente et résistivité électrique), le taux de chauffage et les propriétés finales des anodes cuites. La qualité des anodes a été corrélée avec les propriétés des matières premières et les conditions de cuisson des anodes.

La deuxième partie était l'analyse des données d'une campagne de mesure pour déterminer l'impact des conditions du procédé (les conditions de la vibrocompaction, les matières premières, la granulométrie et les conditions de cuisson) sur les différentes propriétés d'anodes.

La qualité des anodes cuites dépendent de plusieurs facteurs tels que les matières premières, les paramètres de vibrocompaction et les conditions de cuisson. Pour avoir des anodes de meilleure qualité, il faut s'assurer que toutes les étapes soient bien exécutées. La présente étude montre que l'ajout d'un palier entre 200°C et 600°C peut améliorer les propriétés des anodes.

## ABSTRACT

Carbon anodes are used in Hall-Heroult cells to produce aluminum. Calcined petroleum coke, butts, and rejected anodes are crushed to obtain a desired particle size distribution. These are then mixed with coal tar pitch to obtain a carbonaceous paste. The paste is then compacted and baked to produce baked anodes with appropriate properties such as high density, low electrical resistivity, and low air and CO<sub>2</sub> reactivities. Increasing anode quality helps decrease energy consumption, production cost as well as greenhouse gas emissions.

Baking is by far the costliest stage in the manufacturing of anodes [1]. The final quality of carbon anodes and their behavior in the electrolysis cells depend on the conditions of the baking process. The improvement of the anode baking process is a great opportunity to reduce production costs and the emission of greenhouse gases.

The overall objective of this project is the study of the effect of baking parameters on the final quality of baked anodes. These parameters include the manufacture of green anodes, properties of raw materials, and the heating rate. A literature search was conducted, and a detailed methodology has been developed to facilitate the conduct of the project.

The first part of the work was to study the relationship between the baking conditions such as heating rate, the presence of a plateau, and the period of maintenance of the plateau with the anode properties. Samples from industrial anodes were prepared, characterized, and then baked in the laboratory at different heating rates and with the introduction of a plateau to examine the impact of these on anode properties. An artificial neural network

model was applied; it allows a better understanding of the relationship between the input parameters (apparent density and electrical resistivity), the heating rate, and the final properties of baked anodes. The quality of anodes has been correlated with the properties of raw materials and the baking conditions.

The second part was to analyze data from an industrial measurement campaign to determine the impact of process conditions (conditions of vibrocompaction, raw materials, grain size, and baking conditions) on various properties of anodes.

The quality of baked anodes depends on several factors such as raw materials, vibrocompaction settings, and baking conditions. For better anodes, it must be ensured that all steps are well executed. This study shows that adding a plateau between 200°C and 600°C could improve the anode properties.

## REMERCIEMENTS

La présente étude n'aurait pas été possible sans le bienveillant soutien de certaines personnes. Et je ne suis pas non plus capable de dire dans les mots qui conviennent, le rôle qu'elles ont pu jouer à mes côtés pour en arriver là. Cependant, je voudrais les prier d'accueillir ici tous mes sentiments de gratitude qui viennent du fond de mon cœur, en acceptant mes remerciements.

Je tiens tout d'abord à remercier la Professeure Duygu Kocafe pour la confiance que vous m'avez apportée tout au long de ce travail. Vos conseils m'ont permis d'acquérir de nombreuses connaissances dans le domaine de la recherche pure et appliquée. Je souhaite que nos contacts se poursuivent au-delà de ce présent ouvrage. J'exprime aussi mes remerciements au Professeur Yasar Kocafe pour ainsi que pour sa gentillesse et ses encouragements. Je tiens également à exprimer ma reconnaissance au Dr Dipankar Bhattacharyay et Dr Xianai Huang pour leur aide précieuse dans la réalisation de ce travail et pour sa contribution à mon apprentissage de plusieurs techniques analytiques. Ma reconnaissance va également à Aluminerie Alouette Inc. et plus particulièrement à Mme Brigitte Morais pour son support scientifique et pour l'approvisionnement des échantillons. Il m'est important de remercier M. Dave Girard et M. Alexandre Morin pour leur très grande contribution en tant que techniciens du CURAL pour la réalisation des nombreux échantillons ainsi qu'au montage expérimental. Mes remerciements vont aussi à tous mes collègues de la chaire de recherche sur le carbone qui, d'une manière ou d'une autre, ont joué un rôle certain dans l'accomplissement de cet œuvre.

J'adresse un retentissant hommage à mon papa Abdelwaheb Chamam, à ma maman Fatma Zouaghi et à ma sœur Imene Chamam pour avoir pu cimenter ma vie dans un douillet cocon familial, fait d'amour, de bravoure et de zèle au travail.

Il y a une personne de très grande importance dans ma vie, qui m'accompagne et qui me soutient tout le temps par la force et l'énergie qui lui sont disponibles. Il s'agit de Julien Maitre, dont je ne pourrai mesurer l'apport dans l'accomplissement de cette formation. Dans tout ce que j'ai pu souffrir et obtenir, il a été l'autre moi. Je te remercie infiniment mon chéri.

Mes remerciements vont aussi à tous mes amis, qu'ils soient à Tunis ou au Québec, et je sais qu'ils sont nombreux. Vous m'avez tous soutenu par votre encouragement. Je cite au passage, Fatima Zahra Madidi, Pierre-Luc Girard, Xavier Boudreault, Dave Goudreault Fadoua Yahia, Hela Oueslati, Amine Jallouz, Anis Jallouz et Zeyd Jeridi. Au demeurant, que tous ceux dont les noms ne figurent pas sur cette liste et qui m'ont soutenu d'une manière ou d'une autre sachent que leur apport spirituel et matériel n'a pas été vain. Je vous adresse tous mes sentiments de reconnaissance renouvelée.



## TABLE DES MATIÈRES

<b>CHAPITRE 1 INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
1.1 Généralités .....	1
1.2 Problématique .....	4
1.3 Contexte du projet.....	5
1.4 Objectifs .....	6
1.5 Contenu du mémoire.....	6
<b>CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE.....</b>	<b>8</b>
2.1 Introduction .....	8
2.2 Préparation des anodes crues.....	8
2.3 Matières premières.....	9
2.3.1 Le coke.....	9
2.3.2 Le brai .....	10
2.3.3 Les anodes recyclés .....	10
2.3.4 Les mégots d'anodes.....	11
2.4 Cuisson des anodes.....	11
2.4.1 0 – 200 °C : Préchauffage .....	13
2.4.2 150 – 350 °C : Expansion du brai .....	13
2.4.3 350-450 °C : Libération des volatiles .....	15
2.4.4 450-600 °C : Cokéfaction .....	16
2.4.5 600-900 °C : Post-Cokéfaction .....	17
2.4.6 900 – 1200 °C : Réorientation cristalline.....	17
2.5 PARAMÈTRES DE CUISSON .....	18
2.5.1 Le taux de chauffage.....	19
2.5.2 La température maximale de cuisson.....	20
2.6 Conclusions .....	21
<b>CHAPITRE 3 MONTAGE EXPÉRIMENTAL ET TECHNIQUES D'ANALYSE ..</b>	<b>22</b>
3.1 Introduction .....	22

<b>3.2</b>	<b>Caractéristiques des deux anodes industrielles .....</b>	<b>24</b>
<b>3.3</b>	<b>Cuisson et caractérisation des échantillons provenant des deux anodes industrielles.....</b>	<b>28</b>
3.3.1	Cuisson au laboratoire .....	28
3.3.2	Caractérisation des carottes .....	31
<b>3.4</b>	<b>La campagne de mesure réalisée à l'usine (AAI) .....</b>	<b>36</b>
3.4.1	Effet des paramètres de cuisson sur la perméabilité .....	38
3.4.2	Effet des paramètres de cuisson sur la chimie .....	39
<b>3.5</b>	<b>Analyses des résultats .....</b>	<b>40</b>
3.5.1	Analyse expérimentale.....	40
3.5.2	Analyse par réseau de neurones artificiels (RNA).....	43
<b>3.6</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>47</b>
<b>CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION.....</b>		<b>48</b>
<b>4.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>48</b>
<b>4.2</b>	<b>Effet du taux de chauffage.....</b>	<b>48</b>
4.2.1	Effet du taux de chauffage sur la densité apparente .....	48
4.2.2	Effet du taux de chauffage sur la résistivité électrique .....	52
<b>4.3</b>	<b>Effet de l'introduction d'un palier.....</b>	<b>56</b>
4.3.1	Effet de la température de palier.....	56
4.3.2	Effet de la durée du temps de palier .....	62
<b>4.4</b>	<b>Analyse par réseau de neurones artificiels (RNA) .....</b>	<b>75</b>
<b>4.5</b>	<b>Effet du taux de chauffage et l'introduction d'un temps de palier sur la réactivité à l'air et au CO<sub>2</sub> .....</b>	<b>81</b>
4.5.1	Effet du taux de chauffage .....	81
4.5.2	Effet de l'introduction d'un palier .....	84
<b>4.6</b>	<b>La campagne de mesure réalisée à l'usine .....</b>	<b>97</b>
4.6.1	Effet des paramètres de formation et de cuisson sur la perméabilité.....	97
4.6.2	Effet des paramètres de formation et de cuisson sur la chimie.....	100
<b>4.7</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>104</b>
<b>CHAPITRE 5 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....</b>		<b>105</b>

<b>5.1</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>105</b>
<b>5.2</b>	<b>Recommandations .....</b>	<b>106</b>

## LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Une cuve (ou cellule) d'électrolyse typique [2].....	3
Figure 2-1 : Procédé de fabrication des anodes précuites [7]......	9
Figure 2-2 : Anode fissurée due à une libération des contraintes pendant l'étape de préchauffage [24].....	13
Figure 2-3 : Les courbes de dilatation des anodes durant la cuisson [26] .....	14
Figure 2-4 : Développement structural du carbone avec la température [4]......	18
Figure 3-1 : Méthodologie du travail.....	23
Figure 3-2 : Schéma présentant la partie inférieure et supérieure d'un échantillon. ....	28
Figure 3-3 : Emplacement des échantillons dans le four de cuisson. ....	29
Figure 3-4 : Un schéma montrant les plateaux et les temps de maintien en utilisant les variables du tableau 3-2. ....	31
Figure 3-5 : Montage pour la mesure de la résistivité électrique.....	33
Figure 3-6 : (a) Position des anodes dans le four (b) vibrocompacteurs utilisés pour des anodes .....	38
Figure 3-7 : Structure d'un neurone artificiel [54] .....	44
Figure 3-8 : Réseau RNA de prédiction de valeurs .....	46
Figure 4-1 : La variation de la densité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction du taux de chauffage dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 1.....	50
Figure 4-2 : La variation de la densité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction du taux de chauffage dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 2.....	51
Figure 4-3 : La variation de la résistivité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction du taux de chauffage dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 1. ....	53
Figure 4-4 : La variation de la résistivité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction du taux de chauffage la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 2.....	55
Figure 4-5 : La variation de la densité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction de la température du palier à $t_2$ dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 1.....	57

Figure 4-6 : La variation de la densité non adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction de la température du palier à t2 (a) dans la partie inférieure et (b) dans la partie supérieure de l'anode 2 .....	58
Figure 4-7 : La variation de la résistivité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction de la température du palier à t2 (a) dans la partie inférieure et (b) la partie supérieure de l'anode 1. ....	60
Figure 4-8 : La variation de la résistivité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction de la température du palier à t2 (a) dans la partie inférieure et (b) la partie supérieure de l'anode 2. ....	61
Figure 4-9 : La variation de la densité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction de la durée du palier à T3 (a) dans la partie inférieure et (b) la partie supérieure de l'anode 1. ....	64
Figure 4-10 : La variation de la de la densité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction de la durée du palier à T3 (a) dans la partie inférieure et (b) la partie supérieure de l'anode 2. ....	65
Figure 4-11 : La variation de la densité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction de la durée du palier à T5 (a) dans la partie inférieure et (b) la partie supérieure de l'anode 1. ....	67
Figure 4-12 : La variation de la de la densité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction de la durée du palier à T5 (a) dans la partie inférieure et (b) la partie supérieure de l'anode 2. ....	68
Figure 4-13 : La variation de la résistivité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction de la durée du palier à T3 (a) dans la partie inférieure et (b) la partie supérieure de l'anode 1. ....	69
Figure 4-14 : La variation de la résistivité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction de la durée du palier à T3 (a) dans la partie inférieure et (b) la partie supérieure de l'anode 2. ....	70
Figure 4-15 : La variation de la résistivité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction de la durée du palier dans à T5 (a) la partie inférieure et (b) la partie supérieure de l'anode 1. ....	72

Figure 4-16 : La variation de la résistivité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction de la durée du palier à T5 dans (a) la partie inférieure et (b) la partie supérieure de l'anode 2. ....	73
Figure 4-17 : BAD et BAR prédites pour les échantillons provenant de la partie inférieure de l'anode 1 pour une valeur constante de GAD. ....	77
Figure 4-18 : BAD et BAR prédites pour les échantillons provenant de la partie supérieure de l'anode 1 pour une valeur constante de GAD ....	77
Figure 4-19 : BAD et BAR prédites pour les échantillons provenant de la partie inférieure de l'anode 2 pour une valeur constante de GAD ....	78
Figure 4-20 : BAD et BAR prédites pour les échantillons provenant de la partie supérieure de l'anode 2 pour une valeur constante de GAD ....	78
Figure 4-21: La variation de la BAD pour les échantillons provenant de la partie inférieure de l'anode 1 à différentes températures de plateau pour différentes durées. ....	80
Figure 4-22: La variation de la BAR pour les échantillons provenant de la partie inférieure de l'anode 1 à différentes températures de plateau pour différentes durées. ....	80
Figure 4-23 : La variation de la réactivité totale à l'air en fonction de la densité adimensionnelle pour différents taux de chauffage dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 1. ....	82
Figure 4-24 : La variation de la réactivité totale à l'air en fonction de la densité adimensionnelle pour différents taux de chauffage dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 2. ....	82
Figure 4-25 : La variation de la réactivité totale au CO <sub>2</sub> en fonction de la densité adimensionnelle pour différents taux de chauffage dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 1. ....	83
Figure 4-26 : La variation de la réactivité totale au CO <sub>2</sub> en fonction de la densité adimensionnelle pour différents taux de chauffage dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 2 ....	84
Figure 4-27 : La variation de la réactivité totale à l'air en fonction de la densité adimensionnelle pour différentes températures de plateau à t2 dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 1 ....	85

Figure 4-28 : La variation de la réactivité totale à l'air en fonction de la densité adimensionnelle pour différentes températures de plateau à t2 dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 2 .....	86
Figure 4-29 : La variation de la réactivité totale au CO <sub>2</sub> en fonction de la densité adimensionnelle pour différentes températures de plateau à t2 dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 1 .....	87
Figure 4-30 : La variation de la réactivité totale au CO <sub>2</sub> en fonction de la densité adimensionnelle pour différentes températures de plateau à t2 dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 2 .....	87
Figure 4-31 : La variation de la réactivité totale à l'air en fonction de la densité adimensionnelle pour différentes durées du palier à T3 dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 1. ....	90
Figure 4-32 : La variation de la réactivité totale à l'air en fonction de la densité adimensionnelle pour différentes durées du palier à T3 dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 2. ....	90
Figure 4-33 : La variation de la réactivité totale au CO <sub>2</sub> en fonction de la densité adimensionnelle pour différentes durées du palier à T3 dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 1. ....	91
Figure 4-34 : La variation de la réactivité totale au CO <sub>2</sub> en fonction de la densité adimensionnelle pour différentes durées du palier à T3 dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 2. ....	92
Figure 4-35 : La variation de la réactivité totale à l'air en fonction de la densité adimensionnelle pour différentes durées du palier à T5 dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 1. ....	93
Figure 4-36 : La variation de la réactivité totale à l'air en fonction de la densité adimensionnelle pour différentes durées du palier à T5 dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 2. ....	94
Figure 4-37 : La variation de la réactivité totale au CO <sub>2</sub> en fonction de la densité adimensionnelle pour différentes durées du palier à T5 dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 1. ....	95

Figure 4-38 : La variation de la réactivité totale au CO <sub>2</sub> en fonction de la densité adimensionnelle pour différentes durées du palier à T5 dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 2. ....	95
Figure 4-39 : La variation de perméabilité adimensionnelle des différentes anodes.....	99
Figure 4-40 : La variation de la teneur adimensionnelle de soufre dans les trois groupes d'anodes. ....	102
Figure 4-41 : La variation de la teneur adimensionnelle de vanadium dans les trois groupes d'anodes. ....	102
Figure 4-42 : La variation de la teneur adimensionnelle de sodium dans les trois groupes d'anodes. ....	103
Figure 4-43 : La variation de la teneur adimensionnelle de nickel dans les trois groupes d'anodes. ....	103
Figure 4-44 : La variation de la teneur adimensionnelle de fer dans les trois groupes d'anodes. ....	103



## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 : Les changements physico-chimiques qui se déroulent durant la cuisson des anodes [21].....	12
Tableau 3-1 : Distribution du pourcentage des particules utilisées dans les recettes. ....	25
Tableau 3-2 : Spécification des anodes industrielles .....	26
Tableau 3-3 : Correspondance des différents paramètres du tableau 3-2. ....	26
Tableau 3-4 : Les différences dans les compositions dans le mélange de coke des deux anodes. ....	26
Tableau 3-5 : Les différences dans les compositions dans le mélange de brais des deux anodes. ....	27
Tableau 3-6 : La composition globale des deux anodes (indice T indique total) .....	27
Tableau 3-7 : Conditions expérimentales pour chaque anode .....	30
Tableau 3-8 : Les paramètres de fabrication des anodes utilisées pour la campagne de mesure réalisée à l'usine. ....	37
Tableau 3-9 : Spécification du test de perméabilité.....	39
Tableau 3-10 : Analogie entre les neurones biologiques et artificiels .....	44
Tableau 4-1 : La variation du ratio BAD/GAD dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 1 .....	50
Tableau 4-2 : La variation du ratio BAD/GAD dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 2. ....	52
Tableau 4-3 : la variation du ratio BAR/GAR dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 1 en fonction du taux de chauffage. ....	54
Tableau 4-4 : La variation du ratio BAR/GAR dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 2 en fonction de du taux de chauffage .....	55
Tableau 4-5 : La variation du ratio BAD/GAD à t2 dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 1 en fonction de la température du palier. ....	58
Tableau 4-6 : La variation du ratio BAD/GAD à t2 dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 2 en fonction de la température du palier. ....	59

Tableau 4-7 : La variation du ratio BAR/GAR à t2 dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 1 en fonction de la température du palier. ....	60
Tableau 4-8 : La variation du ratio BAR/GAR à t2 dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 2 en fonction de la température du palier. ....	61
Tableau 4-9 : Récapitulatif des résultats sur l'effet de la température de palier à t2 sur la densité adimensionnelle des anodes cuites. ....	62
Tableau 4-10 : Récapitulatif des résultats sur l'effet de la température de palier à t2 sur la résistivité électrique adimensionnelle des anodes cuites. ....	62
Tableau 4-11 : La variation du ratio BAD/GAD à T3 dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 1 en fonction de la durée du palier. ....	64
Tableau 4-12 : La variation du ratio BAD/GAD à T3 dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 2 en fonction de la durée du palier. ....	65
Tableau 4-13 : La variation du ratio BAD/GAD à T5 dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 1 en fonction de la durée du palier. ....	67
Tableau 4-14 : La variation du ratio BAD/GAD à T5 dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 2 en fonction de la durée du palier. ....	68
Tableau 4-15 : La variation du ratio BAR/GAR à T3 dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 1 en fonction de la durée du palier. ....	69
Tableau 4-16 : La variation du ratio BAR/GAR à T3 dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 2 en fonction de la durée du palier. ....	70
Tableau 4-17 : La variation du ratio BAR/GAR à T5 dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 1 en fonction de la durée du palier. ....	72
Tableau 4-18 : La variation du ratio BAR/GAR à T5 dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 2 en fonction de la durée du palier. ....	73
Tableau 4-19 : Récapitulatif des résultats sur l'effet de l'introduction d'un temps de palier sur la densité adimensionnelle des anodes cuites à T3. ....	74
Tableau 4-20 : Récapitulatif des résultats sur l'effet de l'introduction d'un temps de palier sur la résistivité adimensionnelle des anodes cuites à T3. ....	74
Tableau 4-21 : Récapitulatif des résultats sur l'effet de l'introduction d'un temps de palier sur la densité adimensionnelle des anodes cuites à T5. ....	74

Tableau 4-22 : Récapitulatif des résultats sur l'effet de l'introduction d'un temps de palier sur la résistivité adimensionnelle des anodes cuites à T5.....	75
Tableau 4-23 : Récapitulatif des résultats sur l'effet de l'introduction d'un temps de palier sur la réactivité à l'air. ....	88
Tableau 4-24 : Récapitulatif des résultats sur l'effet de l'introduction d'un temps de palier sur la réactivité au CO <sub>2</sub> . ....	88
Tableau 4-25 : Récapitulatif des résultats sur l'effet de l'introduction d'un temps de palier à T3 sur la réactivité totale à l'air .....	96
Tableau 4-26 : Récapitulatif des résultats sur l'effet de l'introduction d'un temps de palier à T3 sur la réactivité totale au CO <sub>2</sub> .....	96
Tableau 4-27 : Récapitulatif des résultats sur l'effet de l'introduction d'un temps de palier à T5 sur la réactivité totale à l'air .....	97
Tableau 4-28 : Récapitulatif des résultats sur l'effet de l'introduction d'un temps de palier à T5 sur la réactivité totale au CO <sub>2</sub> .....	97
Tableau 4-29 : Les différences entre les trois groupes d'anodes. ....	101

## NOMENCLATURE

V :	Volume, $\text{cm}^3$
l :	Longueur, cm
D :	Diamètre, cm
M :	Masse, g
A :	Aire, $\text{mm}^2$
ER :	Résistivité électrique, $\mu\Omega\cdot\text{m}$
L :	Distance, mm
RE :	Résistance électrique, $\text{m}\Omega$
RNA :	Réseau de neurones artificiels
D :	Densité apparente, $\text{g}/\text{cm}^3$
TR :	Réactivité totale ( $\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$ )
$w_0$ :	Poids initial, g
$w_t$ :	Poids final, g
T :	Température, $^{\circ}\text{C}$
DD :	Densité adimensionnelle
GAD :	Densité de l'anode crue, $\text{g}/\text{cm}^3$
BAD :	Densité de l'anode cuite, $\text{g}/\text{cm}^3$
MOYD :	Moyenne des densités crues et cuites
DGR :	Résistivité électrique adimensionnelle crue
GAR :	Résistivité électrique de l'anode crue, $\mu\Omega\cdot\text{m}$
MOYRG :	Moyenne des résistivités électriques des anodes crues, $\mu\Omega\cdot\text{m}$
DBR :	Résistivité électrique adimensionnelle cuite
BAR :	Résistivité électrique de l'anode cuite, $\mu\Omega\cdot\text{m}$
MOYRC :	Moyenne des résistivités électriques des anodes cuites, $\mu\Omega\cdot\text{m}$
t :	Temps, h
POS :	Position
Gr :	Grosse
Mo :	Moyenne

Fi : Fine

B : Brai

M : Mégots

$t_v$  : Temps de vibrocompaction, s

S : Soufre

Si : Silicium

V : Vanadium

Ca : Calcium

Ni : Nickel

Na : Sodium

$T_f$  : Température finale, °C

## **Chapitre 1**

### **INTRODUCTION**

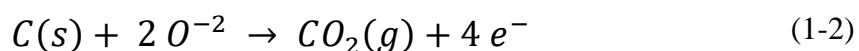
#### **1.1 GÉNÉRALITÉS**

Solide, léger, durable et recyclable à l'infini, l'aluminium est utilisé dans une foule de produits. Dans la conception des véhicules, l'aluminium réduit leur empreinte environnementale en diminuant la consommation d'essence et les émissions de gaz à effet de serre. Il est également une composante essentielle des immeubles verts, dans les régions urbaines connaissant une croissance rapide, ainsi qu'un matériau d'emballage intéressant pour les utilisateurs soucieux de réduire le gaspillage, puisqu'il est entièrement recyclable. Chaque fois qu'on le recycle, 95 % de l'énergie utilisée pour le produire au départ est épargnée [2].

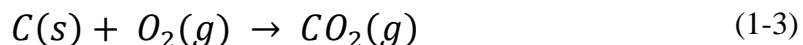
Se trouvant toujours sous forme combinée, pour pouvoir l'utiliser, l'aluminium doit être extrait à partir de minerais, principalement de la bauxite. Celle-ci est composée à 30-45 % d'oxyde d'aluminium, ce qui en fait un minerai de choix pour ce type d'extraction. Par le procédé Bayer, l'oxyde d'aluminium, ou l'alumine, est extraite du minerai de bauxite. Ce composé chimique pur est par la suite dissocié par l'électrolyse à haute température afin d'en extraire l'aluminium. En 1886, Paul Louis Toussaint Héroult et Charles Martin Hall ont introduit indépendamment cette méthode de production de l'aluminium par électrolyse. Cette méthode porte aujourd'hui le nom de procédé Hall-Héroult. Depuis lors, beaucoup de tentatives ont été faites pour le remplacer, mais il demeure l'unique procédé industriel de production de l'aluminium primaire [3]. L'équation 1-1 présente la réaction globale d'électrolyse de l'alumine :



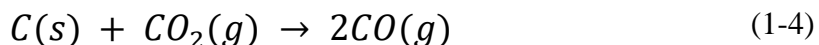
Cette réaction s'effectue à environ 960 °C. Un courant continu est appliqué entre la cathode et l'anode de carbone dans une plage de voltage permettant la réaction électrolytique de sels fondus. Durant la réaction avec l'oxygène de l'alumine, des bulles de gaz (CO<sub>2</sub> entre autres) sont formées sous l'anode donnant ainsi lieu à une consommation de l'anode de carbone selon la réaction suivante :



La température de la surface supérieure de l'anode généralement comprise entre 525 °C et 650 °C, et la réaction d'oxydation est observée au niveau de la partie supérieure de la surface latérale de l'anode due à l'infiltration d'air à travers la couverture des anodes (réactivité à l'air ; voir l'équation 1-3).



La figure 1-1 montre une cuve (ou cellule) d'électrolyse typique. Lorsque les bulles de CO<sub>2</sub> sont formées sous l'anode, elles tentent de remonter à la surface. Par contre, à cette température (960°C), une autre réaction prend place entre le carbone et le CO<sub>2</sub> (réactivité au CO<sub>2</sub>; voir l'équation (1-4)):



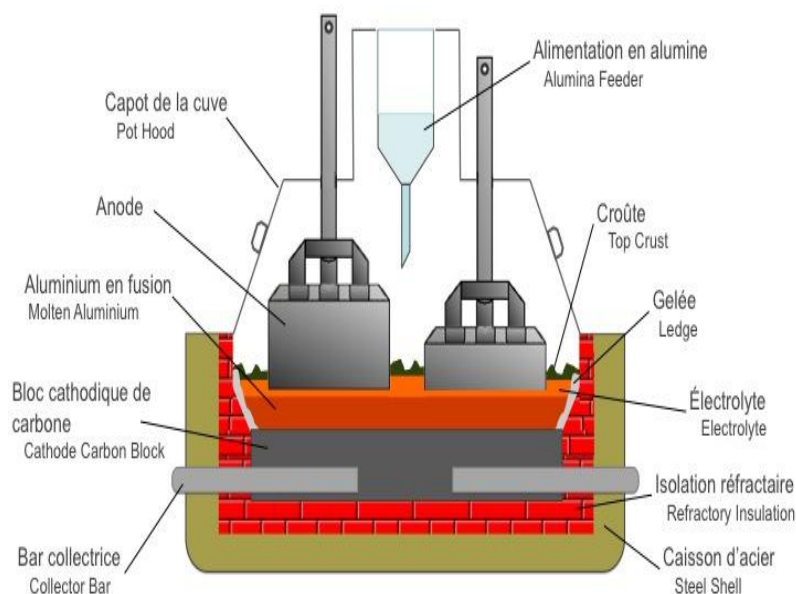


Figure 1-1 : Une cuve (ou cellule) d'électrolyse typique [2]

Selon l'équation 1-1, la consommation anodique théorique de l'électrolyse serait de 334 kg C/t Al, mais en industrie, cette valeur est difficile à atteindre à cause du rendement Faraday de la réaction électrochimique et des réactions chimiques secondaires indiquées dans les équations 1-3 et 1-4. Évidemment, une valeur aussi près que possible de la valeur théorique serait souhaitable. De ce fait, la consommation anodique nette d'une aluminerie est un des paramètres de l'évaluation de sa performance.

De nos jours, la technologie des anodes précuites est adoptée dans la plupart des alumineries. Ces anodes sont fabriquées à partir de coke de pétrole, de brai de goudron d'houille, des mégots et des anodes recyclés. Elles contribuent à peu près à 15 % du coût total de la production de l'aluminium. Si la qualité de l'anode est faible, cette contribution peut atteindre 25 % [4]. Il est aussi connu que le comportement de l'anode au cours de l'électrolyse d'aluminium est significativement influencé par le processus de cuisson.



Dans ce projet, nous proposons une contribution à l'étude du processus de cuisson des anodes crues et nous examinons certains paramètres qui peuvent influencer les propriétés des anodes cuites. Cette étude s'inscrit dans le cadre de la chaire industrielle Université du Québec à Chicoutimi (UQAC) /Aluminerie Alouette (AAI) sur l'utilisation du carbone pour la production de l'aluminium primaire dont l'objectif principal est de déterminer les conditions appropriées et les modifications nécessaires à la technologie existante de production d'anodes afin de produire des anodes de haute qualité et d'assurer une constance dans les paramètres opérationnels.

## 1.2 PROBLÉMATIQUE

L'aluminium est aujourd'hui un domaine très compétitif. Des facteurs conjoncturels ont déséquilibré le marché et provoqué une chute des cours, une accumulation des stocks et une situation délicate où une rationalisation des coûts et des opérations s'impose davantage. On note que la consommation des matériaux servant à la réduction de l'alumine ainsi que la perte de rendement énergétique des cellules d'électrolyse sont à l'origine de coûts comptant parmi les plus importants au niveau de la production. Leur optimisation est donc obligatoire. Des anodes de bonne qualité aident aussi à réduire les émissions environnementales incluant celles des gaz à effet de serre.

L'amélioration du processus de cuisson d'anodes est une belle opportunité pour réduire les coûts de production et l'émission des gaz à effet de serre. Nous estimons que les anodes contribuent jusqu'à 15-25 % du coût total de production de l'aluminium et la diminution de ce coût passe par l'amélioration du processus de cuisson qui représente 60 % du coût de fabrication des anodes [5]. En effet, la qualité finale des anodes dépend des

paramètres de cuisson et a un impact important sur son comportement dans les cellules d'électrolyse. En général, les anodes crues de basse qualité ne peuvent pas être améliorées durant la cuisson. Par contre, les anodes crues de meilleure qualité peuvent devenir de basse qualité si le processus de cuisson n'est pas bien paramétré.

### 1.3 CONTEXTE DU PROJET

La cuisson est une étape importante dans le processus de production d'anodes, puisque c'est là où le produit final sort de la chaîne de production. Les paramètres de processus tels que le temps de cuisson et la température, la vitesse de chauffage et le gradient de température à l'intérieur des fours ont des effets significatifs sur les propriétés du produit final. Par ailleurs, les paramètres liés aux matériaux tels que la densité, la résistivité électrique et les réactivités à l'air et au CO<sub>2</sub> influencent également le processus de densification. Bien que de précieuses informations dans ce domaine existent dans la littérature, les effets des matériaux et les paramètres du procédé, à notre meilleure connaissance, ont rarement été considérés.

Dans cette optique, ce projet de maîtrise a été proposé afin d'étudier le processus de cuisson ainsi que ses paramètres les plus importants tels que l'influence du taux de chauffage, et l'introduction d'un temps de palier d'afin de déterminer la meilleure combinaison de paramètres qui permet de donner des anodes de haute qualité, réduisant ainsi les coûts de production.

## 1.4 OBJECTIFS

L'objectif principal de ce projet est l'étude de l'ajout d'un palier durant la cuisson des anodes crues la qualité des anodes cuites.

Plus spécifiquement, les objectifs de ce travail consistent à :

- Étudier la relation entre la présence d'un pallier (la présence d'un palier, le temps de maintiens du palier et le taux de chauffage) avec les propriétés d'anodes;
- Appliquer un modèle statistique (réseau de neurones artificiels) qui permet une meilleure compréhension de la relation entre les paramètres de départ (densité apparente et résistivité électrique), ceux étudiés et les propriétés finales des anodes cuites;
- Identifier des conditions de cuisson pour améliorer la qualité d'anodes ; et
- Analyser les données d'une campagne de mesure pour déterminer l'impact des conditions du procédé (les conditions de la vibrocompaction, les matières premières, la granulométrie et les conditions de cuisson) sur les différentes propriétés d'anodes.

## 1.5 CONTENU DU MÉMOIRE

Nous avons articulé la présentation de notre mémoire sur cinq chapitres :

Nous commençons par une introduction générale. Tout d'abord, nous présentons le procédé de fabrication de l'aluminium, nous présentons aussi notre problématique, le contexte du projet ainsi que nos objectifs.

Le chapitre deux est porté sur la revue de littérature qui est divisée en trois sections : Le procédé de fabrication des anodes crues, les matières premières et la cuisson des anodes.

Nous décrivons ensuite, dans un troisième chapitre, en détail le montage expérimental mis en place pour le déroulement des expériences ainsi que la méthodologie du travail. Nous expliquons aussi un modèle RNA, qui a été appliqué pour mieux comprendre l'influence des propriétés initiales d'anode et les paramètres du procédé sur la densité apparente et la résistivité électrique.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation et interprétation de nos résultats expérimentaux. Nous avons étudié l'effet du taux de chauffage et l'introduction d'un temps de palier sur la densité apparente, la résistivité électrique et les réactivités à l'air et au CO<sub>2</sub>. Dans ce chapitre, les résultats du modèle RNA appliqué pour mieux comprendre l'influence des propriétés initiales d'anode et les paramètres du procédé sur la densité apparente et la résistivité électrique sont présentés. Nous avons aussi analysé les données collectés lors d'une campagne de mesure à l'usine.

Le cinquième et dernier chapitre est dédié aux conclusions et aux recommandations.

## **Chapitre 2**

### **REVUE DE LITTÉRATURE**

#### **2.1 INTRODUCTION**

Pour avoir une idée générale sur les travaux les plus récents qui se rapportent à la présente étude, la littérature de ce domaine d'étude est passée en revue.

Dans ce qui suit, une présentation du procédé de fabrication des anodes précuites est donnée, les différentes matières premières sont définies et une présentation détaillée du procédé de cuisson ainsi que les paramètres de cuisson influençant la qualité finale des anodes sont discutés.

#### **2.2 PRÉPARATION DES ANODES CRUES**

Dans le processus de préparation des anodes crues, nous distinguons quatre étapes de base :

- Manutention des matières premières ;
- Préparation du granulat sec ;
- Préchauffage, mélange (et refroidissement de la pâte à la température de la compaction si nécessaire) ;
- Mise en forme et refroidissement de l'anode.

Le coke calciné, les mégots ainsi que les anodes recyclées sont broyés, criblés et dimensionnés selon la taille de distribution nécessaire et sont mélangés pour former un granulat sec. Cet agrégat est ensuite mélangé avec le brai liquide dans un mélangeur pour obtenir une pâte qui sert à la fabrication des anodes crues. Le mélange est appelé la « pâte

d'anode », qui est ensuite formée en un bloc d'anode, soit par pressage ou par vibrocompaction. Ensuite, l'anode crue est refroidie et stockée pour la cuisson [6]. Après la cuisson, une fois que la tige est posée, l'anode est alors prête à être utilisée dans la cellule d'électrolyse. La figure 2-1 [7] présente le procédé de fabrication des anodes.

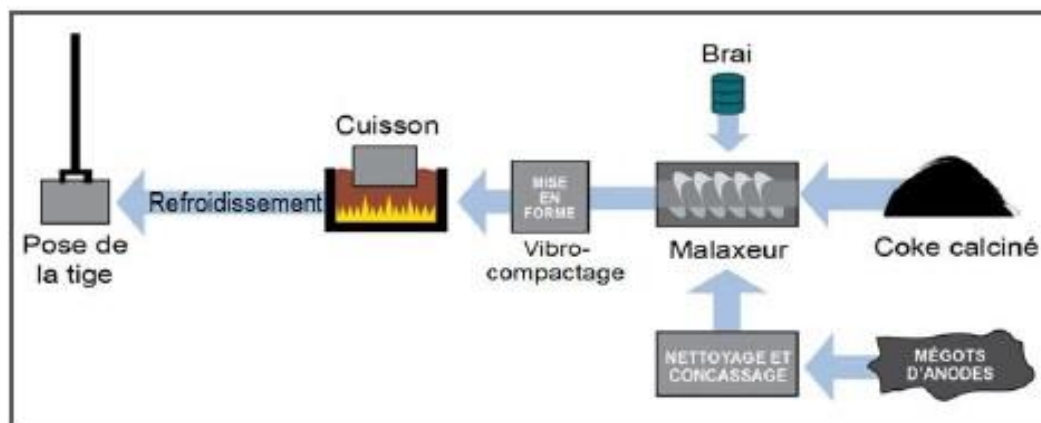


Figure 2-1 : Procédé de fabrication des anodes pré-cuites [7].

## 2.3 MATIÈRES PREMIÈRES

### 2.3.1 Le coke

Le coke de pétrole, ainsi nommé par analogie avec le coke produit à partir de charbon, est un coproduit des raffineries de pétrole. Il est produit par un procédé d'amélioration des coupes très lourdes de pétrole (en général les résidus de la distillation sous vide), la cokéfaction, qui permet d'extraire des hydrocarbures légers.

Le coke de pétrole se présente sous forme solide, noire, et se compose majoritairement de carbone, avec peu d'hydrogène et des quantités importantes de polluants (8,5 % à 12 % de composés volatils, 0,5 % à 5 % de soufre, et des traces de métaux [8] ).

Le coke de pétrole est utilisé comme matériau pour la fabrication d'anodes. Pour ceci, ce dernier est calciné [9] afin d'augmenter sa conductivité électrique et de stabiliser sa structure.

### 2.3.2 Le brai

Le brai de goudron d'houille est obtenu à partir de la distillation à haute température du goudron de houille [10]. Premièrement, un four à coke métallurgique est alimenté en charbon. Il s'en suit donc une carbonisation de celui-ci et les produits volatilisés sont par la suite condensés. Le condensât est appelé goudron de houille (coal tar). Par la suite, par un procédé de décantation, le goudron est séparé des matières solides qu'il contient et il est acheminé vers la tour de distillation. Le brai de goudron est constitué en majorité d'une grande variété de molécules aromatiques [11].

À la température ambiante, il se présente sous la forme d'un solide cassant de couleur noire. Il devient fluide à une température supérieure à la température de ramollissement qui dépend de la composition chimique du brai [11]. Il peut être aussi assimilé à une résine [11]. Les propriétés du brai de goudron peuvent varier selon le type de procédé, les conditions d'opération et la provenance du charbon entre autres.

### 2.3.3 Les anodes recyclés

Les anodes crues et cuites rejetés durant le procédé sont réinjectées dans le granulat sec. Les anodes crues rejetées sont générées à partir des opérations de démarrage / arrêt ou la modification des conditions de traitement au sein de l'usine.

Les anodes cuites rejetées sont également souvent incluses dans la recette en petites quantités et sont mélangés avec les mégots d'anodes [12-14] .

#### **2.3.4 Les mégots d'anodes**

Lors du processus d'électrolyse de l'alumine, les anodes ne sont pas consommées entièrement. Les mégots récupérés sont nettoyés. La tige, le rondin et la fonte de scellement sont récupérés. La partie nettoyée restante est broyée écrasée, criblée, classée, et mélangée avec le granulat sec pour une réintroduction dans le procédé [15].

La formulation de la nouvelle anode peut contenir jusqu'à environ 30% de mégots écrasés [16]. La qualité et la quantité des mégots peuvent influencer la qualité des anodes. Ce qui fait que des impuretés restent présentes en quantités variables. Ces impuretés proviennent de la fonte et du bain de cryolithe solidifié. Certaines d'entre elles catalysent les réactions entre l'anode, l'air et le  $\text{CO}_2$  causant ainsi une augmentation de la consommation nette en carbone [17-20].

### **2.4 CUISSON DES ANODES**

Durant le traitement thermique, l'anode subit plusieurs changements physiques et chimiques. Ces changements ont été séparés par le moyen des effets physico-chimiques les plus dominants comme l'indique le tableau 2-1 qui suit :



Tableau 2-1 : Les changements physico-chimiques qui se déroulent durant la cuisson des anodes [21]

TEMPÉRATURE [°C]	CHANGEMENT PHYSICO-CHIMIQUE	PRINCIPAUX ASPECTS PRATIQUES
<b>0-200</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Expansion thermique du brai</li> <li>2. Libération de la tension engendrée durant la formation et le refroidissement</li> </ol>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Densité réduite</li> </ul>
<b>150-350</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Redistribution du brai dans les vides par l'expansion de ce dernier</li> <li>2. Post-imprégnation de l'agrégat</li> </ol>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Risque d'effondrements et déformations des trous</li> <li>➤ Perméabilité, résistance mécanique et résistivité sont affectées</li> </ul>
<b>350-450</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Libération des volatiles légers</li> </ol>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Réduction légère dans la densité en vrac des agrégats</li> </ul>
<b>450-600 (Cokéfaction)</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Passage de la matière plastique à une matrice solide</li> <li>2. Libération de la majorité des volatiles restants</li> </ol>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Tension dilatométrique par des gradients de température causant ainsi une expansion et une contraction dans le même bloc</li> </ul>
<b>600-900 (Post-cokéfaction)</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Libération et craquage des volatiles lourds occasionnant le dégagement du méthane et de l'hydrogène</li> <li>2. Ré-cuisson des tensions</li> </ol>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Pas d'effets particuliers avec des taux de chauffage réguliers</li> </ul>
<b>900-1200</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Réorientation et croissance cristalline du coke de brai</li> </ol>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Tension dilatométrique par contraction</li> <li>➤ Des fissures macroscopiques peuvent apparaître si la température de calcination du coke est dépassée plus de 100 °C</li> </ul>

#### 2.4.1 0 – 200 °C : Préchauffage

À température ambiante, le brai jouant le rôle de liant est fragile. Avec la température de matériau proche du point de ramollissement du brai (100-120 °C), l'anode devient de plus en plus viscoélastique [22]. Lorsque la température de formation d'anode est atteinte, ce qui peut aller jusqu'à 165 °C, le matériau libère des tensions. Ces tensions ont déjà été induites lors de la formation d'anode et en particulier lors du refroidissement, de la manutention et de stockage de l'anode crue [23]. Leur libération peut conduire à une insuffisance catastrophique du matériel par la formation de fissures dans le centre de l'anode (figure 2-2) tel qu'étudié par Jarry [24].



Figure 2-2 : Anode fissurée due à une libération des contraintes pendant l'étape de préchauffage [24]

#### 2.4.2 150 – 350 °C : Expansion du brai

Le brai servant de liant est à ce stade et au-dessus de son point de ramollissement. À cette étape, le liant fond et devient mous. Si l'anode n'est pas supportée mécaniquement,

elle peut se déformer sous son propre poids. Ceci est souvent appelé l'effondrement des anodes.

À ce stade, la dévolatilisation est contrôlée par [25]:

- la vitesse d'évaporation de surface qui est déterminé par la température, la pression, la phase gazeuse et la composition de la phase liquide, et
- la vitesse de diffusion de l'espèce volatile à la surface.

En effet, les substances volatiles doivent quitter le corps d'anode à travers ses pores ouverts. Lezzerini et al. [26] ont observé un allongement maximal des corps de carbone dans la plage de température de 150 à 250 °C, accompagné d'une augmentation de la quantité et de la dimension des micropores. Ces pores ont tendance à se fondre en microfissures, affectant ainsi la résistivité et la tenue mécanique des anodes cuites. À plus haute température, le corps d'anode présente une perméabilité accrue et commence à se rétrécir (figure 2-3).

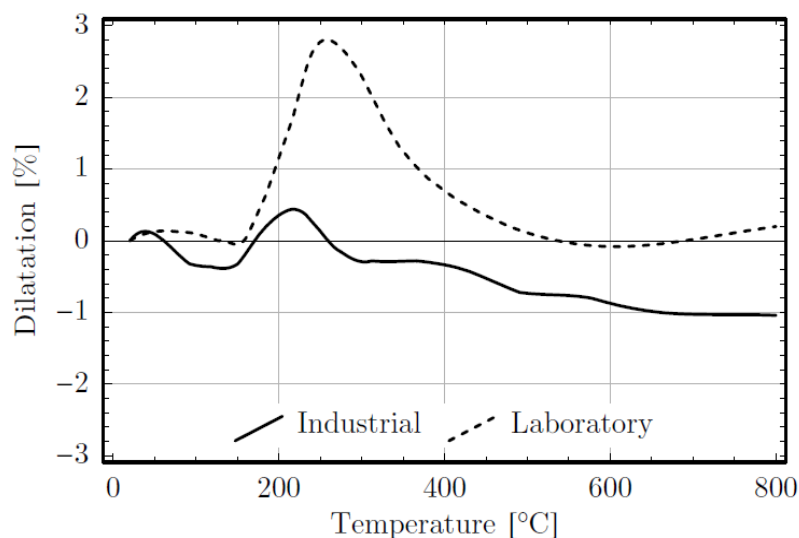


Figure 2-3 : Les courbes de dilatation des anodes durant la cuisson [26]

Martinera [27] a mesuré l'allongement lors de la cuisson à des taux de chauffage entre 5 et 120 °C/h. Il a montré que le pic de l'allongement et de la température est à son plus bas niveau au taux de chauffage le plus bas.

#### 2.4.3 350-450 °C : Libération des volatiles

À cette étape, le brai atteint et dépasse la température de dévolatilisation, à partir de laquelle le brai donne des résidus lourds. Pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), cette température est d'environ 400 °C [4], le brai subit ainsi son premier changement majeur.

De nombreux auteurs ont mesuré la libération des composés volatils de brai par l'analyse thermogravimétrique (TGA). Wallouch et al. [28], par exemple, ont mesuré le taux de décomposition de divers type de brai à une vitesse de chauffage élevée de 100 °C/h. Ils ont constaté que le taux maximal est dans la plage de température de 400 à 500 °C. Kocaefe et al. [29] ont aussi trouvé des résultats semblables.

Les volatiles libérés sont partiellement décomposés au cours de leur dévolatilisation à travers le système de pores de l'anode, à la fin, le carbone se dépose sur les parois des pores. En raison de la tortuosité des passages d'écoulement et des forces d'adsorption, le retard de dévolatilisation jusqu'à ce que les substances volatiles atteignent la surface de l'anode est lent [30].

Lors de la libération des volatiles, le corps de carbone ne cesse de diminuer. Les micropores et les microfissures se développent, mais finissent par diminuer [26].

Il est important que la vitesse de chauffage soit maintenue dans des limites de sorte que les fumées aient le temps de s'échapper du système de pores, sans créer une pression trop élevée et par conséquent, les fissures. La situation est généralement complexe lors de la fabrication des anodes de tailles plus grandes.

#### 2.4.4 450-600 °C : Cokéfaction

Dans cette étape du procédé, le mélange se transforme d'une masse fondue en un solide. Ainsi, la vitesse de libération de masse à travers les volatiles évolués baisse significativement. La teneur en méthane dans les volatiles, et dans une moindre mesure également l'hydrogène, augmente rapidement.

Le mélange est transformé par carbonisation en solide. Des différentes théories ont été développées pour expliquer la carbonisation [31]. La théorie des cristaux liquides est l'une d'entre elles qui utilise le concept de la mésophase. En premier lieu, les molécules planes à l'intérieur de la masse fondue se développent. Avec l'augmentation de la taille de la molécule, il devient énergétiquement favorable pour le système à subir une transition de phase physique à une phase cristal liquide. Les cristaux apparaissent sous forme de gouttelettes et la stabilité est maintenue initialement par les forces de Van der Waals. Les cristaux liquides se développent et se soudent jusqu'à ce que toute la masse fondue ait subi la transition de phase. Cette nouvelle phase s'appelle la mésophase, qui est la phase intermédiaire entre le brai fluide isotrope et le coke semi-solide.

En préambule, la surface de l'anode subit la transition au comportement élastique. Après, la zone de solidification se déplace vers le centre de l'anode. Ainsi, la surface commence à se rétrécir tandis que le centre de l'anode pourrait encore augmenter.

#### 2.4.5 600-900 °C : Post-Cokéfaction

À ce stade, le liant de l'anode est solide et possède encore une forte teneur en hydrogène. Avec l'augmentation de la température, ce dernier devient de plus en plus dé-méthylé et dé- hydrogéné [32].

Le taux d'évolution maximum de méthane est à environ 640 °C et le taux maximum de l'hydrogène est à environ 800 °C. Les gaz dégagés quittent l'anode principalement par diffusion, en utilisant le système poreux formé au cours de la solidification du brai [32].

Au niveau microscopique, les couches de molécules formées au cours de la carbonisation commencent à se rapprocher les unes des autres. Ce qui est provoqué par la volatilisation de l'hydrogène [33]. La structure du corps d'anode ne subit pas un changement structural majeur.

#### 2.4.6 900 – 1200 °C : Réorientation cristalline

Le traitement thermique de cette étape de processus affecte principalement le matériau d'anode sur le niveau cristallin ; le matériau est pré-graphite. Les plans moléculaires des cristaux de graphite deviennent de plus en plus ordonnés par le traitement thermique [34] tel que montré dans par la figure 2-4. Le degré de pré-graphitisation est principalement déterminé par la température de cuisson finale, et la durée à laquelle le matériau est exposé à la chaleur joue également un rôle important.

Les phénomènes importants qui ont lieu pendant la graphitisation sont décrits par Loison et al. [33] comme suit :

1. la croissance dans la zone des couches élémentaires (plans de graphite) et la réorganisation interne de chaque couche,

2. le déplacement des couches dans leur plan et l'expulsion des défauts cristallographiques,

3. l'approche mutuelle des couches à leur distance limite de 0.335 nm pour former un cristal tridimensionnel ordonné.

L'approche des plans de graphite conduit à une densification du brai. Cela provoque le rétrécissement du corps d'anode. De ce fait, l'amplitude du rétrécissement est plus prononcée lorsque la température de calcination du coke est dépassée [35].

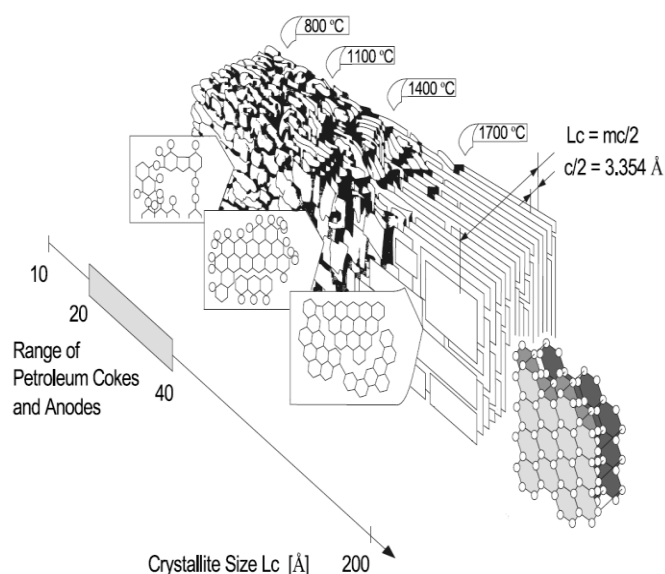


Figure 2-4 : Développement structural du carbone avec la température [4]

## 2.5 PARAMÈTRES DE CUISSON

Comme nous l'avons déjà mentionné, la qualité finale des anodes ainsi son comportement dans les cellules d'électrolyse dépend du processus de cuisson ainsi que des paramètres de cette dernière. Toutefois, les anodes crues de basse qualité ne peuvent pas

être améliorées durant la cuisson. Par contre, les anodes crues de meilleure qualité peuvent devenir de basse qualité si le processus de cuisson n'est pas bien réalisé.

Pour assurer donc une meilleure qualité des anodes cuites, le processus de cuisson doit être étudié, les deux paramètres les plus importants sont le taux de chauffage, la température maximale de cuisson ainsi que le temps de maintien à la température maximale de cuisson. Sachant que l'objectif ultime de la cuisson des anodes crues est d'avoir une constance dans le processus, ceci se traduit par [36] :

- une haute résistance des anodes contre les attaques de l'air et du  $\text{CO}_2$ ,
- une basse résistivité électrique, et
- une haute densité.

### 2.5.1 Le taux de chauffage

Lors de la cuisson des anodes, la vitesse de libération des volatiles ainsi que le flux d'écoulement dans le corps d'anode doivent être maintenus en équilibre pour éviter la formation des microfissures et surtout pendant les phases d'expansion de brai, de libération des volatiles et de cuisson, soit entre 150 °C et 600 °C où le taux de chauffage est critique [37].

Le taux de chauffage maximal admissible dépend des propriétés de l'anode crue et surtout des dimensions de l'anode. L'importance des dimensions réside dans la longueur de passages d'écoulement disponible.

Pour les anodes industrielles, le taux de chauffage se traduit souvent par la dispersion des propriétés mécaniques de l'anode autour de leur valeur moyenne. Un taux trop élevé d'échauffement entraîne une augmentation du nombre de microfissures résultant



en une distribution de biens asymétrique prononcée. Amrani et al. [38] ont montré que pour des taux de chauffage élevés, il y a plus de fissurations. Kocaefe et al. [29] ont montré qu'à des taux de chauffage plus bas, une amélioration des propriétés des anodes cuites est aperçue, et ce au niveau de la perméabilité à l'air et des réactivités à l'air et au CO<sub>2</sub>.

Bien qu'une diminution de taux chauffage veuille dire une augmentation dans la période de cuisson, plusieurs revues l'ont fortement recommandée.

### 2.5.2 La température maximale de cuisson

Le niveau de cuisson des anodes est défini par la température la plus élevée à laquelle le matériau est exposé et ainsi que par la durée de son exposition, assez souvent appelé aussi la température maximale de cuisson et le temps de plateau.

Bien qu'aucune relation générale entre les propriétés d'anode et le niveau de cuisson n'ait été trouvée, les tendances existent. Kocaefe et al. [29] ont montré que pour le même taux de chauffage, lorsqu'on augmente la température maximale de cuisson, une amélioration dans les propriétés des anodes cuites a été perçue ; la perméabilité à l'air et le pourcentage des réactivités à l'air et au CO<sub>2</sub> ont diminué.

Belitskus [37] a aperçu que la température maximale de cuisson a le deuxième plus grand impact sur la résistivité électrique, en effet cette dernière augmentait de  $5\mu\Omega.m$  pour chaque réduction de 100 °C au-dessous du 1150 °C. Werner et Keller [39] ont trouvé que la plage la plus appropriée pour la température maximale de cuisson est entre 1050 °C et 1200 °C.

## 2.6 CONCLUSIONS

La cuisson des anodes en carbone est un processus physico-chimique complexe qui implique l'expansion du brai, la libération de substances volatiles de liant, la cokéfaction, la réorientation cristalline (pré-graphitisation) et dans certains cas, la désulfuration.

Plusieurs travaux et recherches aient souligné l'importance de la réaction de la carbonisation ainsi que la libération des volatiles lors de la cuisson dans la phase de l'expansion qui est entre 200 °C et 600 °C. Cependant, à notre meilleure connaissance, peu d'études existent sur la réduction du taux de chauffage à cette plage de température ou l'introduction d'un temps de palier.

## **Chapitre 3**

### **MONTAGE EXPÉRIMENTAL ET TECHNIQUES D'ANALYSE**

#### **3.1 INTRODUCTION**

Dans ce projet, on distingue deux volets de travaux expérimentaux :

- Le premier volet est la cuisson des carottes provenant de deux anodes industrielles au laboratoire de l'UQAC pour étudier la relation entre les conditions de cuisson sur les propriétés d'anodes pour l'identification des conditions de cuisson améliorée afin d'obtenir des anodes cuites de meilleure qualité. Dans cette partie, nous avons utilisés le réseau de neurones artificiels pour une meilleure interprétation des résultats.
- Le deuxième volet est l'analyse des données obtenues durant la campagne de mesure réalisée à l'usine (AAI) pour déterminer l'impact des conditions du procédé de cuisson sur la perméabilité et la chimie d'anodes.

La figure 3-1 résume toute la méthodologie du travail durant notre projet.

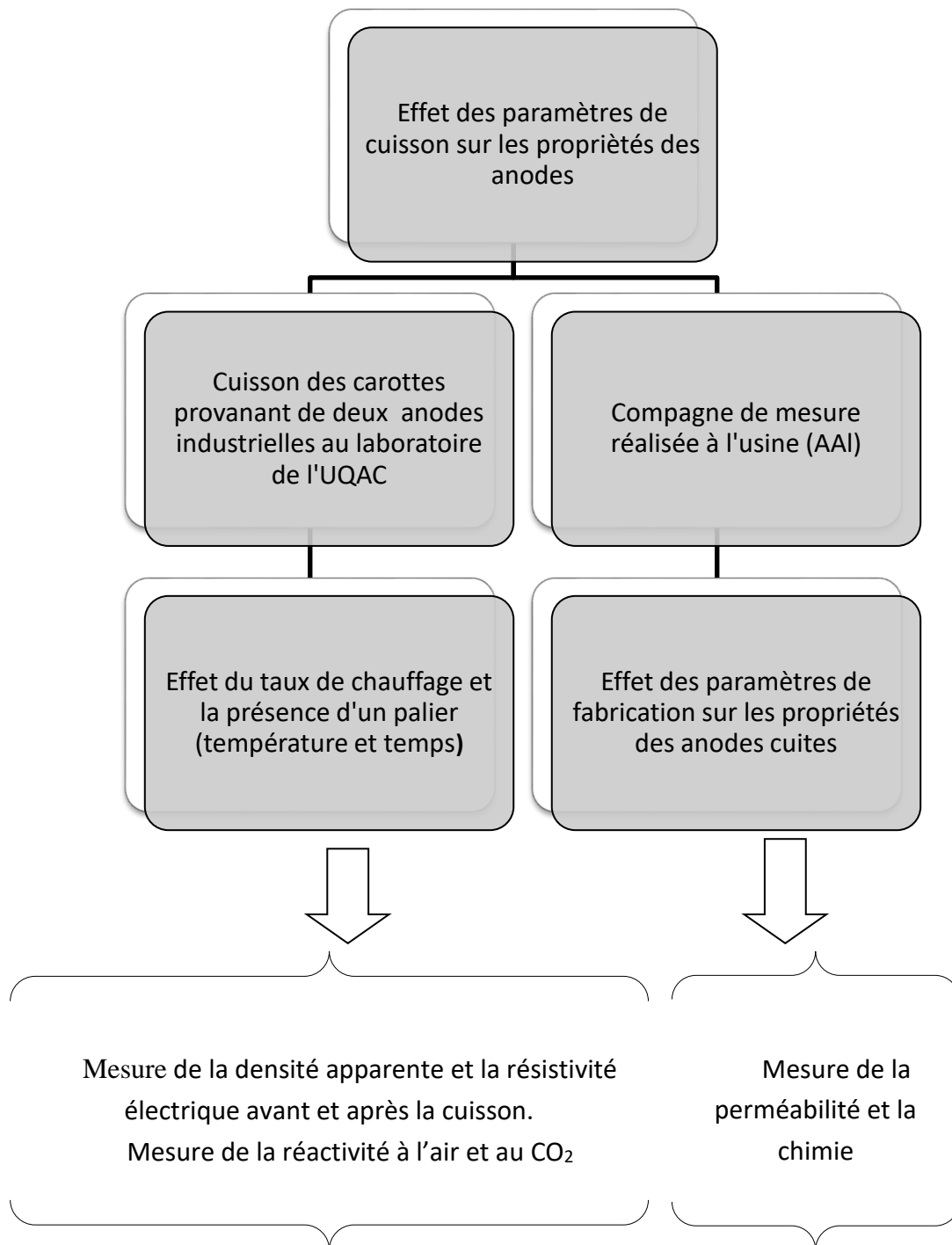


Figure 3-1 : Méthodologie du travail

Le but de cette partie est de :

- Étudier l'effet du taux de chauffage et la présence d'un palier aussi bien que la température et le temps de palier sur la qualité d'anode,
- Caractériser des carottes en mesurant :
  - la résistivité électrique des carottes crues et cuites,
  - la densité des carottes crues et cuites,
  - les réactivités au CO<sub>2</sub> et à l'air des carottes cuites,
- Enfin, identifier les conditions favorisant l'amélioration de cuisson.

### 3.2 CARACTÉRISTIQUES DES DEUX ANODES INDUSTRIELLES

Les deux anodes industrielles étudiées présentent des différences sur plusieurs aspects. Premièrement, nous observons les différences au niveau de la distribution du pourcentage des particules utilisée dans les recettes. Tel que nous pouvons constater à partir du tableau 3-1, l'anode 1 présente un pourcentage de particules grosses (Gr1%) plus important que l'anode 2, un pourcentage des particules moyennes (Mo1%) est légèrement inférieur, et un pourcentage de particules fines (Fi1%) inférieure aux pourcentage des particules fines dans l'anode 2. Cette différence dans la distribution des tailles de particules peut avoir un impact important sur le comportement de l'anode dans la cellule d'électrolyse, par exemple une anode ayant plus de particules grosses risque d'avoir plus de pores, et ceci pourrait diminuer sa densité et augmenter sa vulnérabilité vis-à-vis des attaques à l'air et au CO<sub>2</sub>.

Tableau 3-1 : Distribution du pourcentage des particules utilisées dans les recettes.

	Pourcentage des grosses particules	Pourcentage des moyennes particules	Pourcentage des fines particules
Anode 1	Gr1%	Mo1%	Fi1%
Anode 2	Gr1-3,01%	Mo1+0,7%	Fi1+2,28%

Nous présentons dans les tableaux 3-2 et 3-3, la composition des anodes en termes de type de coke, type de brai, pourcentage du brai, pourcentage des mégots ainsi que le temps de vibration. Quatre différents cokes, deux types de brai ainsi que deux différents pourcentages de mégots ont été utilisés pour la fabrication des deux anodes industrielles étudiées. L'anode 1 est fabriquée à partir des cokes 1 et 2, 55% et 45% respectivement, du brai 1 et des mégots (M1%), d'un autre coté l'anode 2 est fabriquée à partir des cokes 3 et 4, 30% et 70% respectivement, du brai 1 et brai 2, 90% et 10% respectivement, et des mégots (M2%).

L'anode 1 possède un pourcentage de mégots plus important ( $M_1\% = M_2\% + 6,1$ ), les mégots contiennent plusieurs impuretés et ceci pourrait avoir un impact important sur la qualité finale des anodes cuites. Certaines de ces impuretés catalysent les réactions entre l'anode, l'air et le  $\text{CO}_2$ .

Le temps de vibration des deux anodes est aussi différente, l'anode 2 a été vibrocompactée pour 5 secondes de plus, ceci pourrait toucher la distribution des particules dans l'anode. Plus qu'on vibrocompacte l'anode, plus les grosses particules vont se retrouver dans la partie supérieure, ce qui pourrait créer une différence entre la partie inférieure et supérieure de l'anode et ce en terme de densité, résistivité électrique et réactivités à l'air et au  $\text{CO}_2$ .

Le type de coke et du brai sont discuté plus en détail ci-après.

Tableau 3-2 : Spécification des anodes industrielles

Anode	Type de coke	Type de brai	Pourcentage de brai	Pourcentage de mégots	Temps de vibrocompaction
Anode 1	Coke 1 55%	Brai 1 100%	B <sub>1</sub>	M <sub>1</sub>	t <sub>v1</sub>
	Coke 2 45%				
Anode 2	Coke 3 30%	Brai 1 90%	B <sub>2</sub>	M <sub>2</sub>	t <sub>v2</sub>
	Coke 4 70%	Brai 2 10%			

Tableau 3-3 : Correspondance des différents paramètres du tableau 3-2.

Paramètre	Correspondance
B <sub>1</sub> %	B <sub>2</sub> % + 0,8
M <sub>1</sub> %	M <sub>2</sub> % + 6,1
t <sub>v1</sub>	t <sub>v2</sub> - 5s

Les deux anodes industrielles ayant différents types de coke, tel que nous l'avons vu dans le tableau 3-2, l'anode 1 est fabriquée à partir de 55% coke 1 et 45% coke 2 tandis que l'anode 2 est fabriquée à partir de 30% coke 3 et 70% coke 4. Les différences entre le mélange de coke des deux anodes sont résumées dans le tableau 3-4. Comparée à l'anode 1, le pourcentage du soufre dans l'anode 2 est légèrement supérieur. La teneur en silice ainsi que en nickel est supérieure à celle de l'anode 1 tandis que la teneur en vanadium, en calcium ainsi que en sodium sont inférieures à celles dans l'anode 1.

Tableau 3-4 : Les différences dans les compositions dans le mélange de coke des deux anodes.

	Soufre (%)	Silicium (ppm)	Vanadium (ppm)	Calcium (ppm)	Nickel (ppm)	Sodium (ppm)
Anode1	S1	Si1	V1	Ca1	Ni1	Na1
Anode 2	S1+0,26	Si1+15,4	V1-31,1	Ca1-49,05	Ni1+5,9	Na1-28,51

Le pourcentage de brai dans l'anode 1 est supérieur à celui de l'anode 2 ( $B_1\% = B_2\% + 0.8$ ). Il est composé principalement du Brai1 tandis que le brai utilisé pour l'anode 2 est mélange de 90% de brai 1 et 10% de brai 2. Le tableau 3-5 représente les différences de brai des deux anodes dues à l'ajout de brai 2. Comme nous pouvons le constater, le brai dans l'anode 2 possède un pourcentage de soufre légèrement plus élevé que celui dans l'anode 1. La teneur en silicium, en calcium et en sodium dans l'anode 2 est inférieure à celle de l'anode 1. La teneur en vanadium et en nickel est nulle dans les deux anodes.

Tableau 3-5 : Les différences dans les compositions dans le mélange de brais des deux anodes.

	Brai					
	Soufre (%)	Silicium (ppm)	Vanadium (ppm)	Calcium (ppm)	Nickel (ppm)	Sodium (ppm)
Anode1	S2	Si2	V2	Ca2	Ni2	Na2
Anode 2	S2+0,37	Si2-35,7	V2	Ca2-97,2	Ni2	Na2-11,6

La composition globale des deux anodes est présentée dans le tableau 3-6. Les différences sont aperçues au niveau du pourcentage du soufre, la teneur en silicium, en vanadium, en calcium, en nickel et en sodium. Toutes ces différences pourraient affecter les propriétés des anodes cuites.

Tableau 3-6 : La composition globale des deux anodes (indice T indique total)

	Composition initiale des anodes					
	Soufre (%)	Silicium (ppm)	Vanadium (ppm)	Calcium (ppm)	Nickel (ppm)	Sodium (ppm)
Anode1	S <sub>T</sub> 1	Si <sub>T</sub> 1	V <sub>T</sub> 1	Ca <sub>T</sub> 1	Ni <sub>T</sub> 1	Na <sub>T</sub> 1
Anode 2	S <sub>T</sub> 1-0,20	Si <sub>T</sub> 1-23,03	V <sub>T</sub> 1+29,83	Ca <sub>T</sub> 1-55,95	Ni <sub>T</sub> 1+6,49	Na <sub>T</sub> 1-27.15



### 3.3 CUISSON ET CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS PROVENANT DES DEUX ANODES INDUSTRIELLES

Dans un premier temps, 160 échantillons cylindriques d'anodes crues venant de deux anodes industrielles, de diamètre égal à 0.05 m et de longueur égale à 0.13 m, ont été préparés à partir de deux différentes anodes industrielles.

Nous notons qu'à partir de l'anode 1, nous avons utilisé 80 échantillons dont 40 proviennent de la partie inférieure et 40 proviennent de la partie supérieure. Pareillement pour l'anode 2, 40 échantillons proviennent de la partie inférieure et 40 échantillons restant proviennent de la partie supérieure. La figure 3-2 présente la partie inférieure et supérieure d'un échantillon.

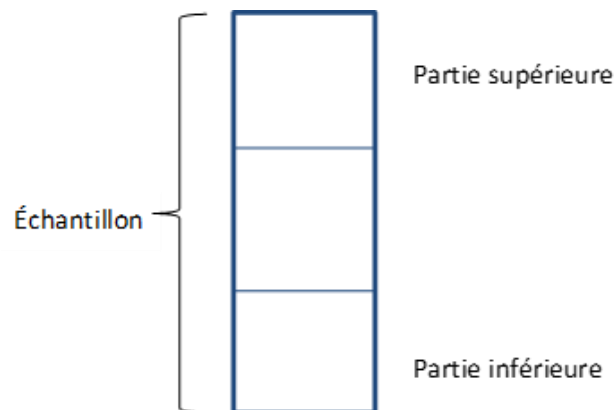


Figure 3-2 : Schéma présentant la partie inférieure et supérieure d'un échantillon.

#### 3.3.1 Cuisson au laboratoire

Le processus de cuisson d'anodes est simulé au laboratoire sous différentes conditions dans un four de cuisson : différents taux de chauffage, différentes températures de maintien (ou de plateau) et différents temps de plateau afin de voir leur effet sur les propriétés finales des anodes cuites.

Les températures de plateau ont été choisies dans la plage où la libération des volatiles est considérable soit entre 200 °C et 600 °C. En effet, à ces températures, la dévolatilisation du goudron qui contient les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) est presque finie. Un taux de chauffage haut à ces températures peut créer des fissures.

Huit échantillons sont cuits à la fois dont quatre proviennent de l'anode 1 (deux échantillons proviennent de la partie inférieure et deux autres proviennent de la partie supérieure) et quatre proviennent de l'anode 2 (deux échantillons proviennent de la partie inférieure et les deux autres proviennent de la partie supérieure). Les échantillons sont disposés dans le four de cuisson tel que la montre la figure 3-3.



Figure 3-3 : Emplacement des échantillons dans le four de cuisson.

Le tableau 3-7 présente le plan d'expérience pour chaque anode. Les  $T_i$  représentent les températures du plateau, et elles sont comprises entre 200°C et 600°C. Nous notons que  $T_1 < T_3 < T_5 < T_7$ , et  $t_i$  représente la durée du plateau,  $t_2 = t_1 + 1$  heure et  $t_3 = t_2 + 1$ ,  $t_m$  est le temps de maintien qui représente la durée du plateau à  $T_{max}$ , la

température maximale de cuisson. La figure 3-4 illustre ces derniers à partir des variables du tableau 3-7.

Tableau 3-7 : Conditions expérimentales pour chaque anode

No	Taux de chauffage 1	Température de palier 1	Temps de palier 1	Taux de chauffage 2	Temps de palier 2	Température du palier 2
<b>1</b>	E*	-	-	-	t <sub>m</sub>	T <sub>max</sub> **
<b>2</b>	B*	-	-	-	t <sub>m</sub>	T <sub>max</sub>
<b>3</b>	STD*	-	-	-	t <sub>m</sub>	T <sub>max</sub>
<b>4</b>	STD	T1	t2	STD	t <sub>m</sub>	T <sub>max</sub>
<b>5</b>	STD	T3	t2	STD	t <sub>m</sub>	T <sub>max</sub>
<b>6</b>	STD	T5	t2	STD	t <sub>m</sub>	T <sub>max</sub>
<b>7</b>	STD	T7	t2	STD	t <sub>m</sub>	T <sub>max</sub>
<b>9</b>	STD	T3	t3	STD	t <sub>m</sub>	T <sub>max</sub>
<b>10</b>	STD	T5	t1	STD	t <sub>m</sub>	T <sub>max</sub>
<b>12</b>	STD	T5	t3	STD	t <sub>m</sub>	T <sub>max</sub>

\*Taux de chauffage : E (élevé), B (bas), STD (standard) ; \*\*T<sub>max</sub> : température maximale ; t<sub>m</sub> : température de maintien à T<sub>max</sub>.

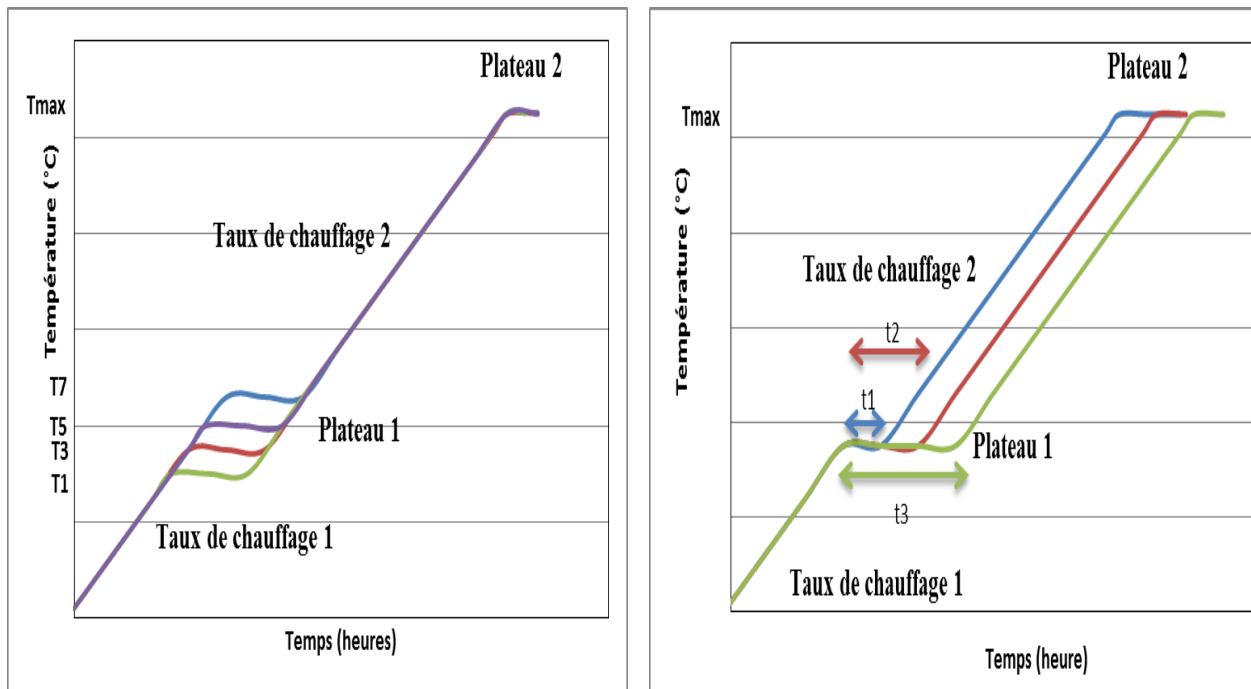


Figure 3-4 : Un schéma montrant les plateaux et les temps de maintien en utilisant les variables du tableau 3-2.

### 3.3.2 Caractérisation des carottes

La densité apparente et la résistivité électrique des carottes venant des anodes ont été mesurées avant et après la cuisson. Les réactivités à l'air et au CO<sub>2</sub> sont déterminées après la cuisson. Ces tests ont été effectués suivant les normes de l'ASTM.

- **Mesure de la densité apparente**

La densité apparente a été mesurée selon la norme ASTM D5502-00 [40]. Ceci est un test normalisé pour déterminer la masse volumique apparente par des mesures physiques d'un échantillon cylindrique, de diamètre égal à 0.05 m et de longueur égale à 0.13 m, pour anodes et cathodes dans l'industrie de l'aluminium où le volume de l'échantillon cylindrique est calculé comme ci-après :

$$V = \pi \left( \frac{d^2}{4} \right) l \quad (3-1)$$

où  $V$  = volume,  $\text{cm}^3$

$l$  = longueur moyenne, cm, et

$d$  = diamètre moyen, cm

Et la densité apparente de l'échantillon peut être calculée comme suit :

$$D = \frac{M}{V} \quad (3-2)$$

où  $D$  = Densité apparente,  $\text{g/cm}^3$

$M$  = Masse, g

$V$  = volume,  $\text{cm}^3$

- **Mesure de la résistivité électrique**

La résistivité électrique a été mesurée selon la norme ASTM D6120-97 [41]. Ce test est utilisé pour déterminer la résistance électrique d'un échantillon cylindrique (de diamètre égal à 0.05 m et de longueur égale à 0.13 m) d'anodes et de cathodes. Lors de cette mesure, un courant électrique ( $I$  en ampères, A) est passé à travers un échantillon cylindrique et la chute de tension ( $V$  en millivolts, mV) entre deux points le long de sa longueur est mesurée. La résistivité électrique est calculée sur la base de la tension ou la résistance électrique entre deux points, et la section transversale du cylindre.

Le calcul de l'aire de la section transversale se fait comme suit :

$$A = \frac{\pi * d^2}{4} \quad (3-3)$$

où  $A$  = L'aire de la section transversale,  $\text{mm}^2$

$d$  = Diamètre moyen, mm

La résistivité électrique se calcule comme suit :

$$ER = \frac{A}{L} * \frac{V}{I} \quad (3-4)$$

où ER = La résistivité électrique,  $\mu\Omega.m$ ,

A = L'aire de la section transversale,  $mm^2$

L = Distance entre les deux points de contact, mm, et

R = La résistance électrique moyenne,  $m\Omega$

Le montage utilisé pour les mesures de la résistivité électrique est montré à la figure 3-5. Un courant électrique d'une intensité de 1 ampère traverse l'échantillon. Par la suite, le voltage moyen de l'échantillon est mesuré à l'aide d'un voltmètre pour huit positions autour du diamètre pour une longueur de contact de 100 mm.



Figure 3-5 : Montage pour la mesure de la résistivité électrique

- **Mesure de la réactivité à l'air**

La réaction de l'oxygène à proximité de la surface supérieure de l'anode est connue sous le nom « la réactivité à l'air ». En fait, dans la région de température entre 300°C et

600°C, la partie supérieure de l'anode de carbone ainsi que ses côtés peuvent être oxydés par l'air. La réaction exothermique qui a lieu est celle qui suit.



La réactivité à l'air est affecté principalement par les impuretés tels que le vanadium, le nickel et le sodium, les propriétés des matières premières, le taux de chauffage, les matériaux de couverture, les paramètres de conception de la cellule et la profondeur de l'anode dans la cellule [39].

Pour nos travaux, la réactivité à l'air a été déterminée en utilisant la norme ASTM D6559-00a [42]. Les réactivités initiale, finale et totale sont déterminées en passant le gaz à un débit donnant une certaine vitesse aux gaz réacteur aux alentours de l'échantillon sous conditions isotherme pour la durée du test. Pour ce, des échantillons de diamètre égal à 0.05 m et de longueur égale à 0.05 m ont été exposés à débit d'air de 1.75 L/min pendant trois heures à une température égale à 525 °C. Cette température représente la température de la partie supérieure de l'anode dans la cellule d'électrolyse.

Après le refroidissement et le pesage, les échantillons ont été mécaniquement culbutés pour enlever les particules faiblement liées. La perte du poids totale est la différence entre le poids de l'échantillon initial et le poids final, ce qui correspond à la perte due à la réaction, y compris le poussierage [43, 44]. La partie restante est le résidu. Plus nous avons de résidu, moins l'anode est réactive [45].

Ces données ont été corrélées avec les conditions de cuisson d'anodes pour toutes les carottes. Ces corrélations permettront la détermination des conditions favorables pour une meilleure cuisson.

- **Mesure de la réactivité au CO<sub>2</sub>**

Le dioxyde de carbone est produit lors de la réduction de l'alumine. C'est une réaction endothermique connu sous le nom de réaction Boudouard. Elle se déroule généralement à la surface inférieure de l'anode où le CO<sub>2</sub> évolue par suite de la réaction électrolytique [46].

Différentes impuretés, comme le sodium, le calcium, le soufre ont un effet significatif sur la réactivité au CO<sub>2</sub>. Certains, comme le sodium et le calcium agissent comme un catalyseur pour accélérer la réaction [47], alors que le soufre agit comme un inhibiteur. On le trouve aussi dans la littérature que la réactivité au CO<sub>2</sub> est affectée par plusieurs facteurs tels que les propriétés des matières premières, la formulation, la cuisson, la température du bain et la perméabilité à l'air [39]. Elle dépend aussi de la température et est plus favorable à des températures aux alentours de 950°C à 960 °C.

La réactivité au CO<sub>2</sub> a été déterminée en utilisant la norme ASTM D6558-00a [48]. Les réactivités initiale, finale et totale sont déterminées en passant le gaz à un débit donnant une certaine vitesse aux gaz réacteur aux alentours de l'échantillon sous conditions isothermes pour la durée du test.

Pour la réactivité au CO<sub>2</sub>, des échantillons de la même taille ont été exposés à débit de CO<sub>2</sub> de 2.2 L/min pendant sept heures à température égale à 960 °C; cette température représente la température de la partie inférieure de l'anode dans la cellule d'électrolyse.

Pareil que pour la réactivité à l'air, après le refroidissement et le pesage, les échantillons ont été mécaniquement culbutés pour enlever les particules faiblement liées. La perte de poids totale est la différence entre le poids de l'échantillon initial et le poids



final, ce qui correspond à la perte due à la réaction y compris le poussierage [43, 44]. La partie restante est le résidu. Plus nous avons de résidu, moins l'anode est réactive [45].

Les données ont été corrélées avec les conditions de cuisson d'anodes pour toutes les carottes. Ces corrélations permettront la détermination des conditions favorables pour une meilleure cuisson.

### **3.4 LA COMPAGNE DE MESURE RÉALISÉE À L'USINE (AAI)**

Cette campagne consiste à analyser des données expérimentales afin de trouver d'abord l'effet des paramètres de fabrication des anodes tel que les matières premières, la granulométrie, la température finale de cuisson et la durée de la vibrocompaction sur la perméabilité et la chimie.

Les tests ont été faits sur quelques anodes parmi les 32 anodes fabriquées en usine en 2012 pendant une campagne de mesure réalisée par la Chaire UQAC/AAI sur le carbone. Les résultats de cette campagne ont été utilisés pour différentes études. Dans l'étude qui est le sujet de ce mémoire, l'effet des paramètres de cuisson sur la perméabilité et la chimie des anodes ont été étudiés.

Le tableau 3-8 représente les paramètres de fabrication des anodes utilisées pour la campagne de mesure réalisée à l'usine et la figure 3-6 représente la position des échantillons et le vibrocompacteur utilisé dans le four de cuisson.



$t_{v1}$						$t_{v2}=t_{v1}+7s$					
11		12	15		18	23		24	27		31
	9	14	16	20			22	26	29	32	
10		13	17		19	21		25	28		30
<b>Alvéole # 1</b>						<b>Alvéole # 6</b>					

V1		V2	V3		V4	V1		V2	V3		V4
	V1	V2	V3	V4			V1	V2	V3	V4	
V1		V2	V3		V4	V1		V2	V3		V4
<b>Alvéole # 1</b>						<b>Alvéole # 6</b>					

Figure 3-6 : (a) Position des anodes dans le four (b) vibrocompacteurs utilisés pour des anodes

#### 3.4.1 Effet des paramètres de cuisson sur la perméabilité

Quatre carottes provenant des anodes 18, 27, 28 et 32 qui ont été cuites à différentes positions du four de cuisson ont été utilisées. La perméabilité de ces échantillons a été mesurée au laboratoire de l'Aluminerie Alouette et l'effet du vibrocompacteur utilisé, de la température finale de cuisson des anodes ainsi que les matières premières ont été examinés.

Les anodes ont été d'abord compactées avec deux vibrocompacteurs différents. Le premier étant le vibrocompacteur 3 (V3) et le deuxième étant le vibrocompacteur 4 (V4), la différence entre ces deux derniers réside dans la durée de la compaction, la durée de la compaction du vibrocompacteur 3 est sept secondes inférieure que la durée de la compaction du vibrocompacteur 4, ensuite, et ce, selon cette durée, les anodes ont été placées dans les alvéoles (ou chambres) entre lesquelles des conduites permettent une circulation d'air durant la cuisson (figure 3-6).

La perméabilité des anodes ont été mesurées en utilisant l'appareil RDC-145 de R&D carbone. Elle est déterminée en mesurant le temps que le gaz doit passer à travers un échantillon afin de remplir partiellement un système sous vide. L'échantillon est sous forme de disque avec un diamètre de 50 mm et une longueur de 20 mm [49, 50]. Le Tableau 3-9 montre la norme utilisée et les caractéristiques de l'équipement.

Tableau 3-9 : Spécification du test de perméabilité.

Méthode ISO	15906
Alimentation	0.5 kW
Connexion électrique	220 v, 50/60 hz
Pression de l'air	2 bar
Durée du test	approximativement 2 minutes
Nombre de test par échantillon	1
Diamètre de l'échantillon	50 mm
Longueur de l'échantillon	20 mm

#### 3.4.2 Effet des paramètres de cuisson sur la chimie

Pareillement que pour la partie précédente, la chimie des anodes 10, 11, 12, 13, 14, 18, 19, 21, 23, 24, 25, 26, 30 et 32 (voir figure 3-6) a été déterminée à l'AAI pour voir l'effet de la composition initiale et les matières premières. Les différentes anodes analysées ont été divisées en trois groupes selon la composition initiale.

La mesure de la chimie des anodes est faite moyennant la spectrométrie de fluorescence des rayons X. C'est une technique d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. Lorsque nous bombardons de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, des rayons X ; qui est la fluorescence X. Le spectre des rayons X émis par la matière est

caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.

### 3.5 ANALYSES DES RÉSULTATS

#### 3.5.1 Analyse expérimentale

##### 3.5.1.1 Analyse réalisée au laboratoire de l'UQAC

- *Effet du taux de chauffage et l'introduction d'un plateau sur la densité apparente et la résistivité électrique :*

Comme première partie du travail, nous avons étudié l'effet du taux de chauffage ainsi que l'introduction d'un plateau à différentes températures et de différentes durées sur la densité apparente et la résistivité électrique des anodes cuites.

Pour des raisons de confidentialité, les valeurs présentées de densité apparente et de résistivités électriques sont des valeurs adimensionnelles calculées comme suit, la densité adimensionnelle et la résistivité électrique adimensionnelle sont calculées respectivement selon les équations 3-6, 3-7 et 3-8 :

$$DD = \frac{GAD \text{ or } BAD}{MOYD} \quad (3-6)$$

où DD est la densité adimensionnelle, GAD est la densité de l'anode crue, BAD est la densité de l'anode cuite et MOYD est la moyenne de toutes les valeurs expérimentales des densités calculées avant et après la cuisson.

$$DGR = GAR/MOYRG \quad (3-7)$$

où DGR est la résistivité électrique adimensionnelle de l'anode crue, GAR est la résistivité électrique de l'anode crue, et MOYRG est la moyenne de toutes les valeurs expérimentales de résistivité électrique calculées avant la cuisson.

$$DBR = BAR/MOYRC \quad (3-8)$$

où DBR est la résistivité électrique adimensionnelle de l'anode cuite, BAR est la résistivité électrique de l'anode crue, et MOYRC est la moyenne de toutes les valeurs expérimentales de résistivité électrique calculées après la cuisson.

Pour voir l'effet de taux de chauffage, l'effet de la température de plateau ainsi que l'effet de la durée du plateau, la densité apparente (adimensionnelle) ainsi que la résistivité électrique (adimensionnelle) des échantillons crues et cuits est représentée respectivement en fonction du taux de chauffage, de la température du plateau et de la durée du plateau.

- **Effet du taux de chauffage et l'introduction d'un plateau sur la réactivité à l'air et au CO<sub>2</sub> :**

La deuxième partie du travail était l'étude de l'effet du taux de chauffage ainsi que de l'introduction d'un plateau à différentes températures et de différentes durées sur la réactivité à l'air et au CO<sub>2</sub> des anodes.

La réactivité totale des anodes à l'air et au CO<sub>2</sub> a été corrélée au taux de chauffage auxquelles elles ont été cuites et aussi aux valeurs de densité adimensionnelle obtenue à la première partie du travail.

La réactivité totale des anodes est calculée comme suit :

$$TR = \frac{1000 * (w_0 - w_t)}{t * A} \quad (3-9)$$

où TR : réactivité totale (mg/cm<sup>2</sup>.h)

w<sub>0</sub> : poids initial de l'échantillon (g)

w<sub>t</sub> : poids final de l'échantillon (g)

t : le temps de passage du gaz (air ou CO<sub>2</sub>) (h)

### 3.5.1.2 Analyse réalisée à l'usine

- **Mesure de la perméabilité :**

La première partie de la campagne de mesure réalisée à l'usine était la mesure de perméabilité de plusieurs échantillons provenant de plusieurs anodes cuites à l'échelle industrielle.

Comme nous l'avons mentionné, la perméabilité est mesurée sur des carottes de 50 mm de diamètre et 20 mm de hauteur selon la méthode ISO 15960. Les valeurs analysées ont été normalisées comme suit :

$$\text{Perméabilité adimensionnelle} = \frac{\text{Perméabilité de l'anode}}{\text{Moyenne des perméabilités}} \quad (3-10)$$

Les valeurs obtenues ont été corrélées avec le temps de vibrocompaction, les matières premières, la granulométrie, la pression du ballon et aussi la température finale de cuisson.

- **Mesure de la chimie :**

Comme nous l'avons mentionné, la mesure de la chimie des anodes a été faite à l'usine moyennant la spectrométrie de fluorescence des rayons X. Les teneurs en soufre, vanadium, sodium et calcium des différentes anodes ont été étudiées en fonction de la position de l'anode dans les alvéoles ainsi que la composition des anodes.

Les valeurs de chimie des différents composants d'anode présentées sont des valeurs adimensionnelles calculées comme suit, la teneur d'un composant est calculée selon l'équation (3-11) :

$$Teneur\ adimensionnelle = \frac{Teneur\ x}{MOY\ Teneur\ x} \quad (3-11)$$

où  $x$  = le composant chimique et  $MOY\ Teneur\ x$  = la moyenne de toute les teneurs calculées des différentes anodes.

### 3.5.2 Analyse par réseau de neurones artificiels (RNA)

Durant la dernière décennie, l'utilisation des réseaux de neurones artificiels (RNA) s'est développée dans divers domaines de l'industrie. En géophysique, les RNA ont été utilisés pour plusieurs méthodes, par exemple pour transformer un problème de déconvolution sismique dans un réseau de Hopfield dans le but de réduire le temps de calcul [51]. Cet outil mathématique est particulièrement utilisé pour résoudre des problèmes de classification, de prédiction, de reconnaissance des formes, de catégorisation, et d'optimisation [52]. Par l'entraînement d'un système non linéaire de multiples variables, les RNA peuvent prédire la variable indépendante [53]. Par conséquent, les RNA constituent une technique d'approximation de systèmes complexes, qui sont difficiles à modéliser par les méthodes statistiques classiques.

Le système de réseaux neuronaux artificiels est analogue aux neurones biologiques fondés sur une structure complexe (tableau 3-11). Le système des RNA est un arrangement d'éléments de structure identique appelés neurones interconnectés par analogie avec les cellules du système nerveux humain. Il est composé également d'une succession de couches connectées de manière à ce que chaque neurone tienne son entrée de la sortie du neurone précédant. Chaque neurone dans ce cas fonctionne indépendamment par rapport aux autres afin que l'ensemble forme un système compact. L'information est emmagasinée de façon répartie dans le réseau sous forme de coefficients synaptiques. Le neurone formel



calcule régulièrement un résultat qu'il transmet ensuite aux neurones suivant, et chaque calcul est associé à un poids qui définit la force de la connexion [54].

Tableau 3-10 : Analogie entre les neurones biologiques et artificiels

<i>Neurone artificiel</i>	<i>Neurone biologique</i>
<i>Poids de connexion</i>	<i>Synapse</i>
<i>Signal de sortie</i>	<i>Axone</i>
<i>Signal d'entrée</i>	<i>Dendrite</i>
<i>Fonction d'activation</i>	<i>Soma</i>

Mathématiquement, tel qu'illustré à la figure 3-7, chaque neurone reçoit des entrées sous forme vectorielle, puis il calcule une somme pondérée de ses entrées pour que le résultat passe ensuite par la fonction d'activation afin de créer une sortie.

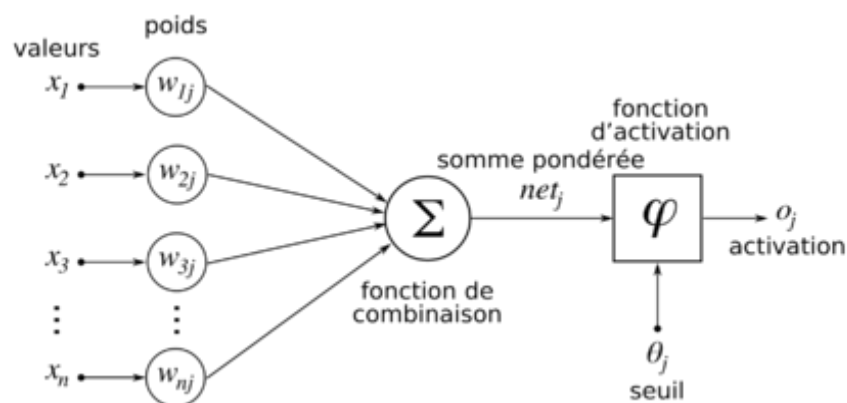


Figure 3-7 : Structure d'un neurone artificiel [54]

L'architecture des réseaux de neurones artificiels est un concept très important qui joue un rôle déterminant dans leur classification. Dans la littérature, nous trouvons souvent le mot structure comme synonyme d'architecture [55]. Chaque architecture a sa propre organisation qui est adapté à des applications bien spécifiques.

Afin de trouver l'architecture optimale, le nombre de neurones dans la couche cachée doit être déterminée (ce nombre sera déterminé sur la base RNA pendant le processus de formation en prenant en considération le taux de convergence, la précision, etc.). Le type d'architecture le plus répandu est le multicouche « feed-forward » [56]. La particularité de ce type de réseaux est que l'information se propage dans un sens unique, sans aucune rétroaction (des entrées vers les sorties). Ce genre de réseaux utilise un apprentissage supervisé, par correction des erreurs ou le signal d'erreur est rétro-propagé vers les entrées afin de mettre à jour les poids des neurones.

Les étapes impliquées dans l'élaboration d'un modèle de réseaux de neurones artificiels sont les suivantes :

- Collecte des données
- Prétraitement des données
- Entraînement du modèle
- Validation du modèle

Dans cette étude, une méthode statistique (RNA) a été appliquée pour étudier divers phénomènes complexes lié à la production d'anodes. RNA a été utilisé pour l'étude de l'effet des propriétés initiales (densité apparente et résistivité électrique) des anodes crues et l'effet de l'introduction d'un plateau ainsi que sa durée sur les propriétés finales des anodes. Un modèle de réseau neuronal feed-forward personnalisé avec un entraînement en rétro-propagation a été testé avec MATLAB 2014. C'est un réseau avec une couche d'entrée, deux couches cachées connectées en série et une couche de sortie. Diverses fonctions de transfert telles que logsig, tansig, purelin peuvent être associées aux couches cachées.

Les données expérimentales des deux anodes industrielles ont été utilisées pour développer un modèle capable de prédire les valeurs de densité des anodes cuites (BAD) et la résistivité des anodes cuites (BAR) correspondant aux parties supérieure et inférieure des anodes. Puisque les valeurs de GAR et BAD dépendent de plusieurs paramètres, nous avons choisi un modèle qui nous permet de voir l'effet des paramètres dépendants. Ce dernier a été validé avec une série de données expérimentales qui n'a pas été utilisée pour l'apprentissage. La figure suivante (figure 3-8) illustre le modèle utilisé pour la prédiction des valeurs.

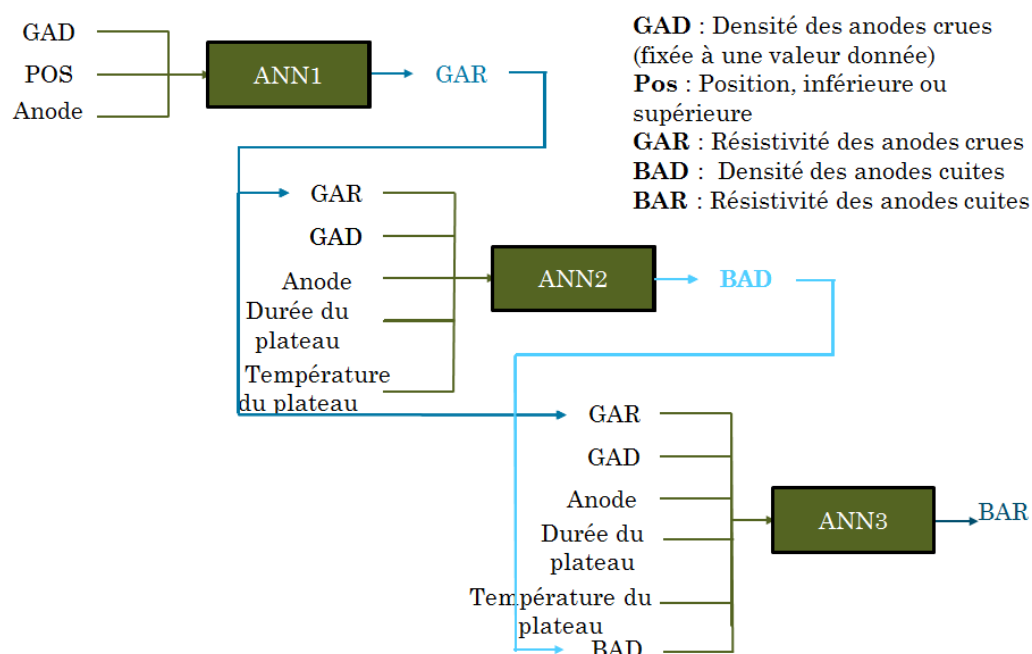


Figure 3-8 : Réseau RNA de prédiction de valeurs

Les propriétés doivent être prévues dans la gamme pour lesquels des données expérimentales sont disponibles (T1 à T7). Ainsi, les valeurs de la densité des anodes cuites (BAD) et de la résistivité des anodes cuites (BAR) ont été prédites pour une valeur précise de la densité des anodes crues (GAD) correspondant aux plateaux de températures T1, T2,

T3, T4, T5, T6 et T7. Les températures des plateaux T2, T4 et T6 ont été ajoutées en les calculant comme suivant, ces températures ont été choisies dans la plage de T1 à T7

$$T2 = (T1 + T3) / 2 \quad (3-12)$$

$$T4 = (T3 + T5) / 2 \quad (3-13)$$

$$T6 = (T5 + T7) / 2 \quad (3-14)$$

Les paramètres de sortie pour les différentes positions d'anode (supérieure et inférieure) sont prédits sur la base de la configuration identifiée à partir de la reconnaissance identifiée lors de la phase de l'apprentissage du modèle RNA avec les données expérimentales.

### 3.6 CONCLUSIONS

L'évaluation de plusieurs paramètres de cuisson et ce, en terme de densité apparente, de résistivité électrique et en réactivités à l'air et au CO<sub>2</sub>, a été faite moyennant plusieurs différentes méthodes et analyses. Au niveau du laboratoire, la cuisson de plusieurs échantillons provenant de deux différentes anodes industrielles a été simulé, différents profils de températures ont été testé (différents taux de chauffage, différents paliers de durée variables). Au niveau de l'industrie, l'impact de la position de l'anode dans les alvéoles lors de la cuisson ainsi que du vibrocompacteur ont été évalué.

## **Chapitre 4**

### **RÉSULTATS ET DISCUSSION**

#### **4.1 INTRODUCTION**

Dans ce chapitre, nous allons voir l'effet du taux de chauffage et l'introduction d'un temps de palier sur la densité apparente, la résistivité électrique et les réactivités à l'air et au CO<sub>2</sub> des anodes. Ensuite, une analyse RNA sera menée pour exploiter d'avantages les résultats obtenus. Enfin, les données de la campagne de mesure à l'usine seront présentées.

#### **4.2 EFFET DU TAUX DE CHAUFFAGE**

L'effet du taux de chauffage sur la densité apparente et la résistivité électrique des anodes cuites a été étudié dans cette première partie des résultats obtenus, pour ce faire, nous avons testé la cuisson à différents taux de chauffage : bas, standard et élevé.

Nous rappelons que les valeurs présentées de densité apparente et de résistivité électrique sont des valeurs adimensionnelles calculées comme nous l'avons expliqué au Chapitre 3.

Des échantillons provenant des deux anodes industrielles (anode 1 et 2) ont été cuits à différents taux de chauffage : bas, standard et élevé. Dans les figures qui suivent, la couleur noire représente les anodes cuites et la couleur verte représente les anodes crues.

##### **4.2.1 Effet du taux de chauffage sur la densité apparente**

La figure 4-1 montre la variation de la densité adimensionnelle en fonction du taux de chauffage pour la partie inférieure et supérieure de l'anode 1. En ce qui suit, les valeurs

de densités adimensionnelles des anodes cuites sont données en fonction du taux de chauffage et les valeurs de densités adimensionnelles des anodes crues représentent les valeurs initiales de densités du même carotte avant le test, elles sont présentées pour une meilleure interprétation des résultats. Chaque valeur présentée est la moyenne des valeurs obtenues à partir de deux échantillons qui ont subi le même test.

Lors de la caractérisation des échantillons crus provenant des deux anodes industrielles, nous avons remarqué que la GAD peut varier du au non homogénéité des anodes industrielles. Afin de réduire l'effet de la variation de GAD, le ratio BAD/GAD a été calculé. Ce ratio indique une meilleure BAD pour la même valeur de GAD d'où plus la valeur du ratio est élevée, meilleurs sont les échantillons.

À partir de cette figure (figure 4-1), nous constatons que d'une manière générale plus nous diminuons le taux de chauffage, plus les échantillons sont denses. Le Tableau 4-1 présente la variation du ratio BAD/GAD pour la partie inférieure et supérieure de l'anode 1. Nous pouvons constater, qu'avec un taux de chauffage bas, nous avons réussi à avoir les meilleures densités pour les parties inférieure et supérieure de l'anode 1. Bien que le GAD de l'échantillon cuit à faible taux de chauffage est supérieure à celle de l'échantillon cuit à taux de chauffage élevé, le BAD/GAD est le plus élevé. Ceci montre clairement que l'utilisation d'un faible taux de chauffage améliore la densité. D'un autre côté, un taux de chauffage haut ne donne pas les pires résultats non plus (tableau 4-1). En effet, comme nous pouvons le voir pour la partie inférieure de l'anode, nous avons trouvé une meilleure densité avec un taux de chauffage haut comparé au taux de chauffage standard qui a donné un échantillon moins dense à la fin de cuisson. Ceci peut être dû au fait que l'échantillon qui a subi le test présente une haute densité au départ, au non

homogénéité des anodes ainsi que la distribution du brai et des particules du coke qui peuvent influencer le comportement de l'anode lors de la cuisson.

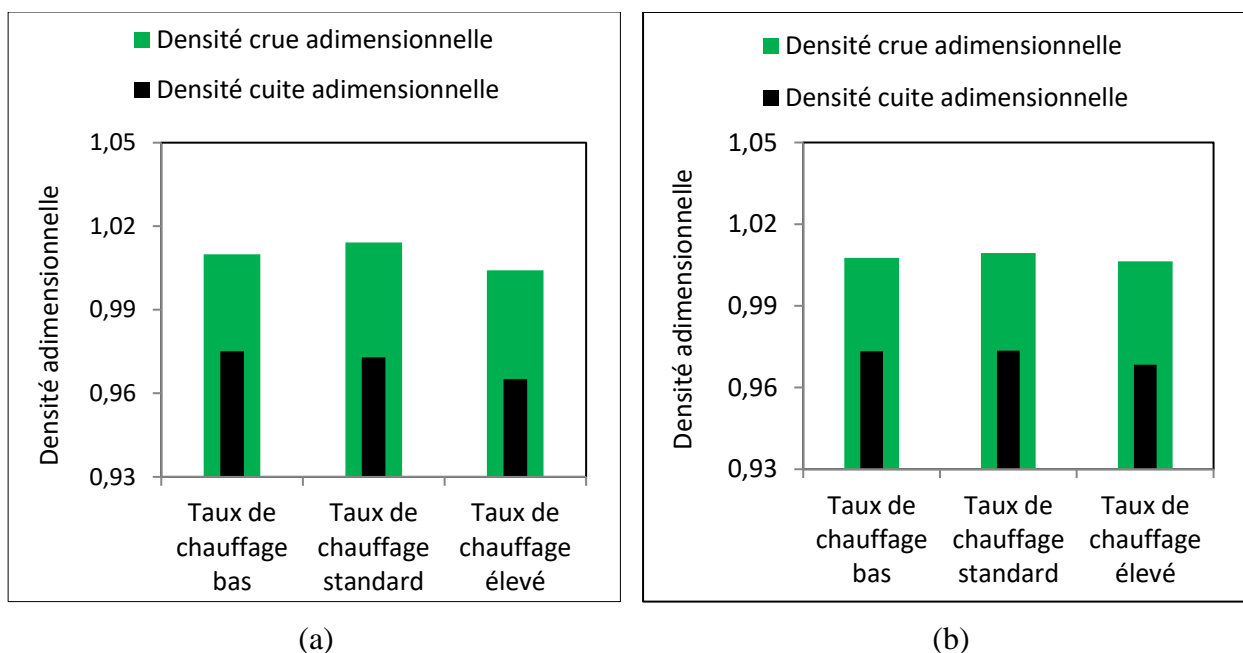


Figure 4-1 : La variation de la densité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction du taux de chauffage dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 1.

Tableau 4-1 : La variation du ratio BAD/GAD dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 1

	BAD/GAD - Partie inférieure	BAD/GAD - Partie supérieure
Taux de chauffage bas	0,965	0,966
Taux de chauffage standard	0,959	0,964
Taux de chauffage haut	0,961	0,962

La figure 4-2 montre la variation de la densité adimensionnelle en fonction du taux de chauffage pour les parties inférieure et supérieure de l'anode 2 et le tableau 4-2 montre la variation du ratio BAD/GAD aussi en fonction du taux de chauffage pour l'anode 2. Les valeurs présentées sont la moyenne des valeurs obtenues à partir de deux échantillons qui ont subi le même test.

Pour l'anode industrielle 2, nous pouvons remarquer qu'il y a une grande variation dans les densités adimensionnelles des carottes crues en raison de la nature non homogène des matières premières utilisées dans la fabrication des anodes industrielles mais si nous regardons les résultats des ratio BAD/GAD obtenus au tableau 4-2, nous pouvons voir et ce, pour la partie inférieure et supérieure de l'anode, que le ratio diminue en augmentant le taux de chauffage, et donc un taux de chauffage bas aide à donner des échantillons plus denses. En général, plus le taux de chauffage est bas, plus les anodes sont denses. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à un taux de chauffage plus bas, nous avons moins de libération de volatiles, ce qui implique moins de perte de masse et donc des densités plus élevées.

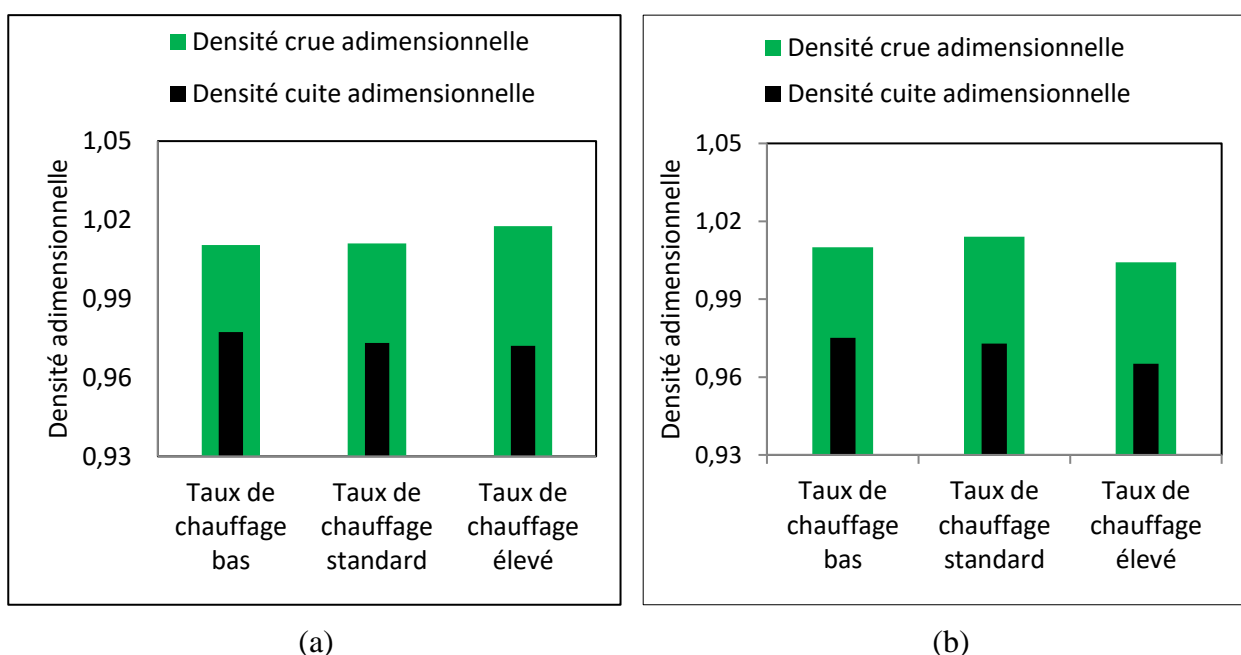


Figure 4-2 : La variation de la densité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction du taux de chauffage dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 2.



Tableau 4-2 : La variation du ratio BAD/GAD dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 2.

	BAD/GAD - Partie inférieure	BAD/GAD - Partie supérieure
Taux de chauffage bas	0,972	0,967
Taux de chauffage standard	0,969	0,962
Taux de chauffage haut	0,969	0,955

#### 4.2.2 Effet du taux de chauffage sur la résistivité électrique

La figure 4-3 montre la variation de la résistivité adimensionnelle en fonction du taux de chauffage pour les parties inférieure et supérieure de l'anode 1. Les valeurs de résistivités électriques adimensionnelles des anodes cuites sont données en fonction du taux de chauffage et les valeurs de résistivités électriques adimensionnelles des anodes crues représentent les valeurs initiales de résistivités avant le test. Les valeurs présentées sont la moyenne des valeurs obtenues à partir de deux échantillons qui ont subi le même test. Les valeurs de résistivités électriques des échantillons crues étant beaucoup plus élevées que celle des échantillons cuites, les deux axes ont été utilisés lors de la présentation des résultats.

Lors de la caractérisation des échantillons crus provenant des deux anodes industrielles, nous avons remarqué que la GAR peut varier du au non homogénéité des anodes industrielles. Afin de réduire l'effet de la variation de GAR, le ratio BAR/GAR a été calculé. Ce ratio indique une meilleure BAR pour la même valeur de GAR d'où plus la valeur du ratio est basse, meilleurs sont les échantillons.

Le tableau 4-3 montre la variation du ratio BAR/GAR aussi en fonction du taux de chauffage pour les deux parties, inférieure et supérieure, de l'anode 1.

À partir de la figure 4-3 et des valeurs du tableau 4-3, nous pouvons constater que pour la partie inférieure de l'anode 1 (figure 4-3 (a)), plus le taux de chauffage est bas, moins les anodes sont résistantes, un taux de chauffage bas permet de la libération des volatiles lentement ce qui peut influencer la formation des fissures et donc la résistivité. Pour la partie supérieure (figure 4-3 (b)), le comportement des anodes est différent, au départ les valeurs de GARS des anodes sont différentes dû à la non-homogénéité de l'anode, les résistivités électriques des échantillons cuits à un taux de chauffage standard et élevée sont plus élevée que celle de l'échantillon cuit à un taux de chauffage bas, ceci peut affecter les résultats.

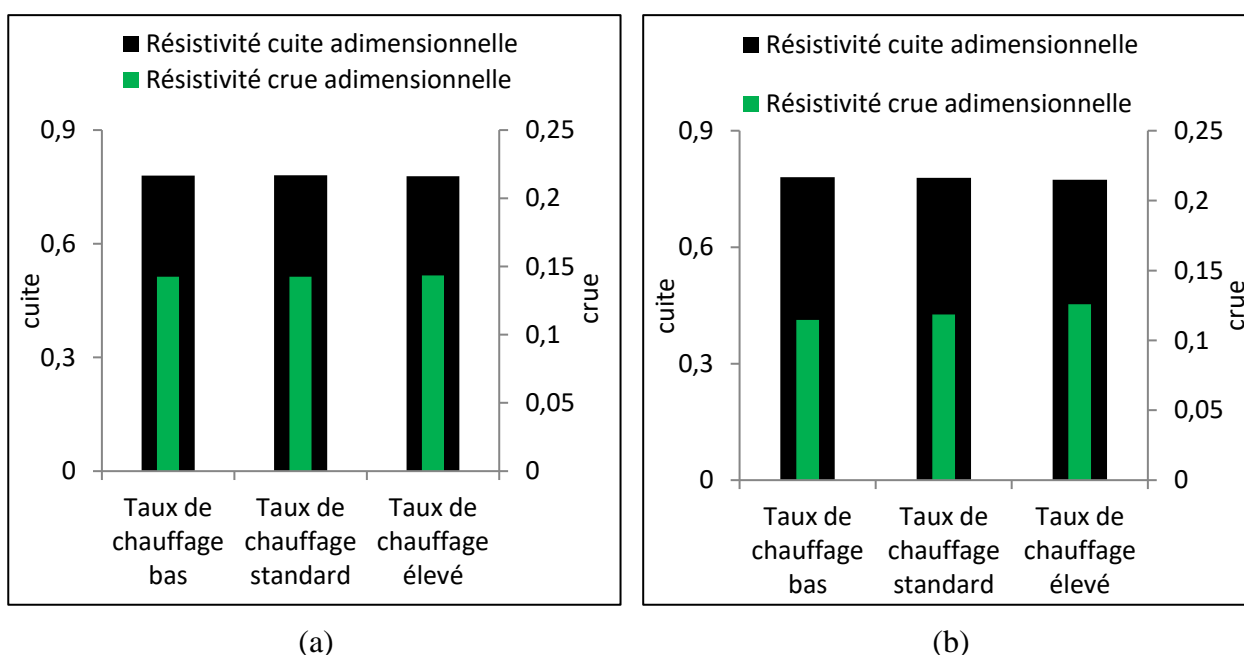


Figure 4-3 : La variation de la résistivité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction du taux de chauffage dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 1.

Tableau 4-3 : la variation du ratio BAR/GAR dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 1 en fonction du taux de chauffage.

	BAR/GAR - Partie inférieure	BAR/GAR - Partie supérieure
Taux de chauffage bas	5,474	6,812
Taux de chauffage standard	5,476	6,563
Taux de chauffage haut	5,494	6,149

La figure 4-4 montre la variation de la résistivité adimensionnelle en fonction du taux de chauffage pour la partie inférieure et supérieure de l'anode 2 et le tableau 4-4 montre la variation du ratio BAR/GAR aussi en fonction du taux de chauffage pour les parties inférieure et supérieur de l'anode 2. Les valeurs présentées sont la moyenne des valeurs obtenues à partir de deux échantillons qui ont subi le même test. Les valeurs de résistivités adimensionnelles des anodes cuites sont données en fonction du taux de chauffage par contre les valeurs de résistivités adimensionnelles des anodes crues représentent les valeurs initiales de résistivités avant le test.

Pour la partie inférieure de l'anode 2, même si les valeurs initiales (état cru) de la résistivité électrique des échantillons cuits à des taux de chauffage bas et standard étaient élevés, leurs valeurs finales (état cuit) étaient proches des échantillons cuits à un taux de chauffage élevé et qui au départ avaient une résistivité basse. Pour la partie supérieure de l'anode 2, nous constatons qu'avec le taux de chauffage standard nous avons réussi à avoir des anodes moins résistantes que l'échantillon cuit à un taux de chauffage bas. L'échantillon cuit à un taux de chauffage standard présente une résistivité plus élevée que celui cuit à un taux de chauffage élevé, ceci peut être expliqué par le fait que les valeurs initiales de GAR étaient différentes et aussi par la possibilité de présence de fissures qui augmentent la résistivité des anodes.

D'une façon générale, nous avons une amélioration dans les propriétés des anodes cuites, et ce, en termes de densité apparente et de résistivité électrique en diminuant le taux de chauffage. Cependant, pour certains échantillons, ceci n'est pas le cas. En effet, la composition de l'anode ainsi que la présence des fissures influencent considérablement la densité apparente et la résistivité des anodes cuites.

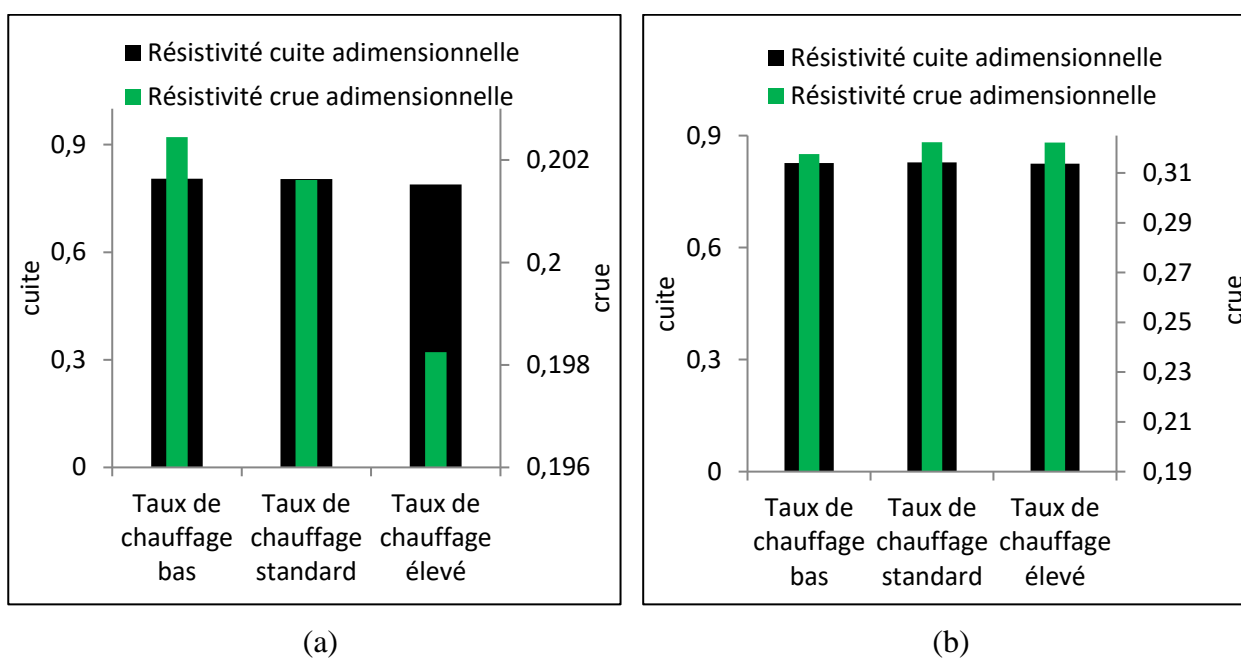


Figure 4-4 : La variation de la résistivité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction du taux de chauffage la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 2

Tableau 4-4 : La variation du ratio BAR/GAR dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 2 en fonction de du taux de chauffage

	BAR/GAR - Partie inférieure	BAR/GAR - Partie supérieure
Taux de chauffage bas	3,977	2,604
Taux de chauffage standard	3,988	2,570
Taux de chauffage haut	3,978	2,560

### 4.3 EFFET DE L'INTRODUCTION D'UN PALIER

#### 4.3.1 Effet de la température de palier

Comme présenté ci-dessus dans la première partie, pour voir l'effet de l'introduction d'un temps de palier, des échantillons provenant de deux anodes industrielles ont été cuits à un taux de chauffage standard, mais en introduisant un palier de durée  $t_2$  en variant la température. Les températures choisies sont dans la plage de dévolatilisation soit entre 200°C et 600°C. Nous notons que  $T_1 < T_3 < T_5 < T_7$ .

##### *4.3.1.1 Effet de la température de palier sur la densité apparente*

Les figures 4-5 et 4-6 montrent l'effet de l'introduction d'un temps de palier sur la densité apparente des échantillons cuits de l'anode 1 et 2. Les valeurs présentées sont la moyenne des valeurs obtenues à partir de deux échantillons qui ont subi le même test.

Tel que nous pouvons le constater à partir de ces figures, les échantillons provenant de la partie inférieure de l'anode 1 montre une légère amélioration dans la densité apparente correspondant au plateau à  $T_7$  malgré le fait que la densité adimensionnelle de l'échantillon cuit avec à cette température était plus basse que celle des autres échantillons. C'est possible qu'en ajoutant un palier à cette température, nous diminuons la quantité de volatiles qui s'échappent lors de la cuisson, ce qui réduit la perte de masse et augmente donc la densité des anodes cuites. Pour la partie supérieure, la densité crue adimensionnelle ayant beaucoup varié, nous avons alors calculé le ratio BAD/GAD (tableau 4-5). Les valeurs du Tableau 4-5, montre que l'ajout d'un palier améliore la densité des anodes cuites (comparé aux échantillons cuits sans plateau) et que le plateau à  $T=T_1$  donne des échantillons plus denses.

Tandis que pour les échantillons provenant de la partie inférieure de l'anode 2, nous notons que le plateau à T1 permet d'obtenir des échantillons plus denses que celles obtenus avec les autres plateaux. Pour la partie supérieure de l'anode, c'est les plateaux à T7 et T3 qui donnent les meilleurs résultats.

Nous remarquons aussi que les valeurs des densités apparentes de la majorité des anodes cuites dépendent des valeurs initiales de densités. Il y a une forte possibilité que les anodes plus denses au départ gardent leurs propriétés après la cuisson si cette dernière est effectuée sous conditions appropriées.

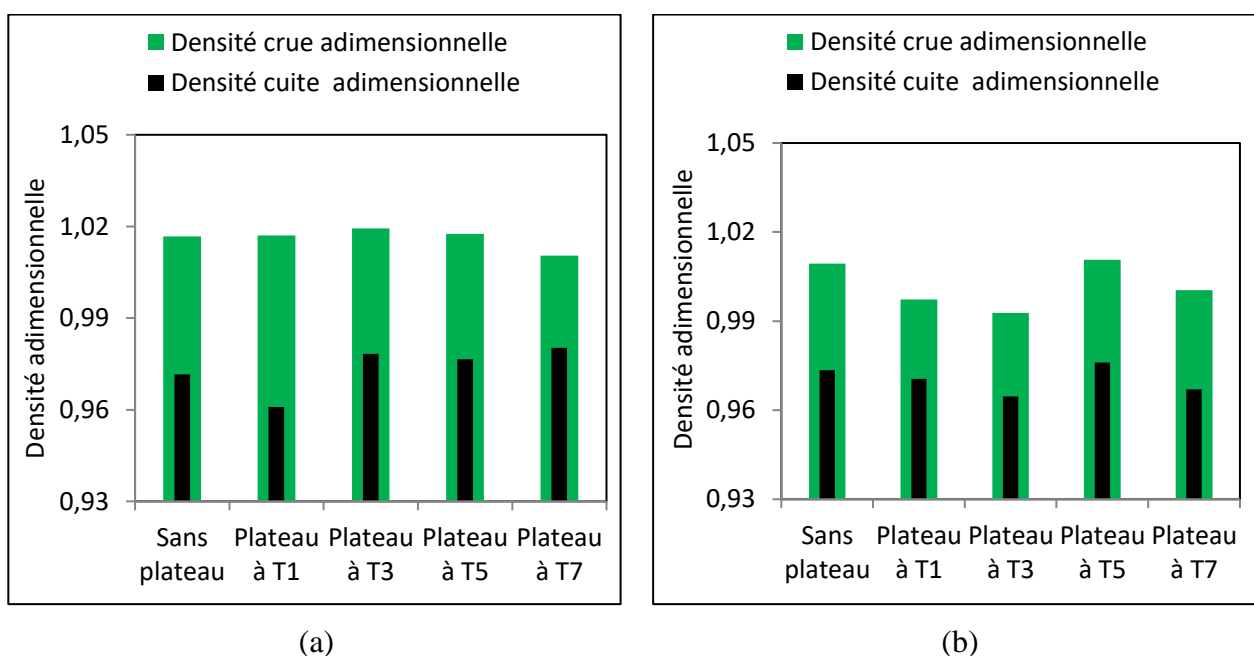
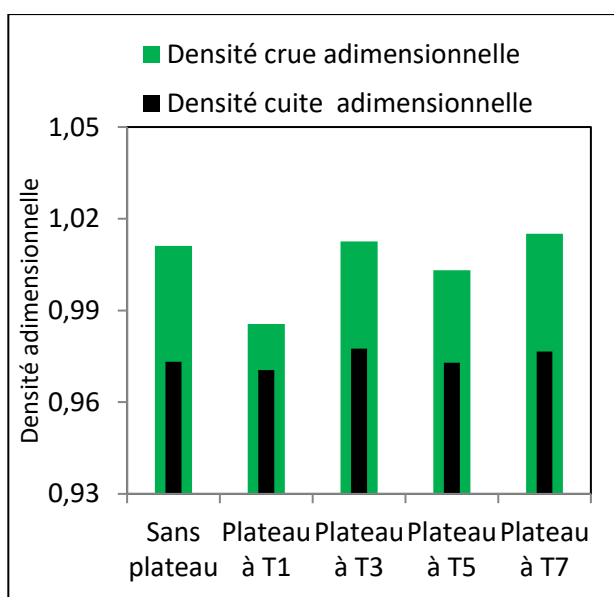


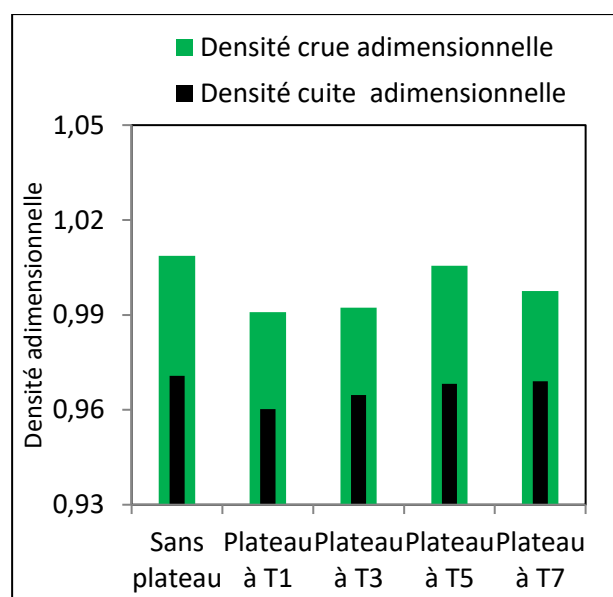
Figure 4-5 : La variation de la densité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction de la température du palier à t2 dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 1.

Tableau 4-5 : La variation du ratio BAD/GAD à t2 dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 1 en fonction de la température du palier.

	BAD/GAD - Partie inférieure	BAD/GAD - Partie supérieure
Sans plateau	0,955	0,964
Plateau à T1	0,944	0,973
Plateau à T3	0,959	0,971
Plateau à T5	0,959	0,965
Plateau à T7	0,965	0,966



(a)



(b)

Figure 4-6 : La variation de la densité non adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction de la température du palier à t2 (a) dans la partie inférieure et (b) dans la partie supérieure de l'anode 2

Tableau 4-6 : La variation du ratio BAD/GAD à t2 dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 2 en fonction de la température du palier.

	BAD/GAD – Partie inférieure	BAD/GAD - Partie supérieure
Sans plateau	0,962	0,962
Plateau à T1	0,984	0,968
Plateau à T3	0,965	0,972
Plateau à T5	0,969	0,962
Plateau à T7	0,962	0,971

#### 4.3.1.2 Effet de la température de palier sur la résistivité électrique

Les figures 4-7 et 4-8 et les tableaux 4-7 et 4-8 montrent l'effet de l'introduction d'un temps de palier sur la résistivité électrique dans les parties inférieures et supérieures des anodes 1 et 2. Les valeurs présentées sont la moyenne des valeurs obtenues à partir de deux échantillons qui ont subi le même test.

La figure 4-7 (a) montre que le palier permet de réduire la résistivité des anodes même si quand ces dernières présentent des résistivités plus importantes avant la cuisson. Pour la partie inférieure de l'anode 1, T3 et T7 montrent amélioration dans leurs BARs. Pour la partie supérieure, le plateau à T=T1 donne la meilleure BAR. La différence de comportement entre la partie inférieure et supérieure de l'anode peut être due aux distributions du pourcentage des particules utilisée dans la recette, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, l'anode 1 présente plus de particules de taille grosse, et un temps de vibrocompaction plus important. C'est possible que la partie supérieure contient plus de grosses particules que la partie inférieure ce qui implique plus de pores et moins de résistivités.



Pour l'anode 2 et ce, pour la partie inférieure, c'est le plateau à T1 et T7 qui améliorent la résistivité électrique des échantillons et pour la partie supérieure, c'est le plateau à T1 qui donne les meilleurs BARs.

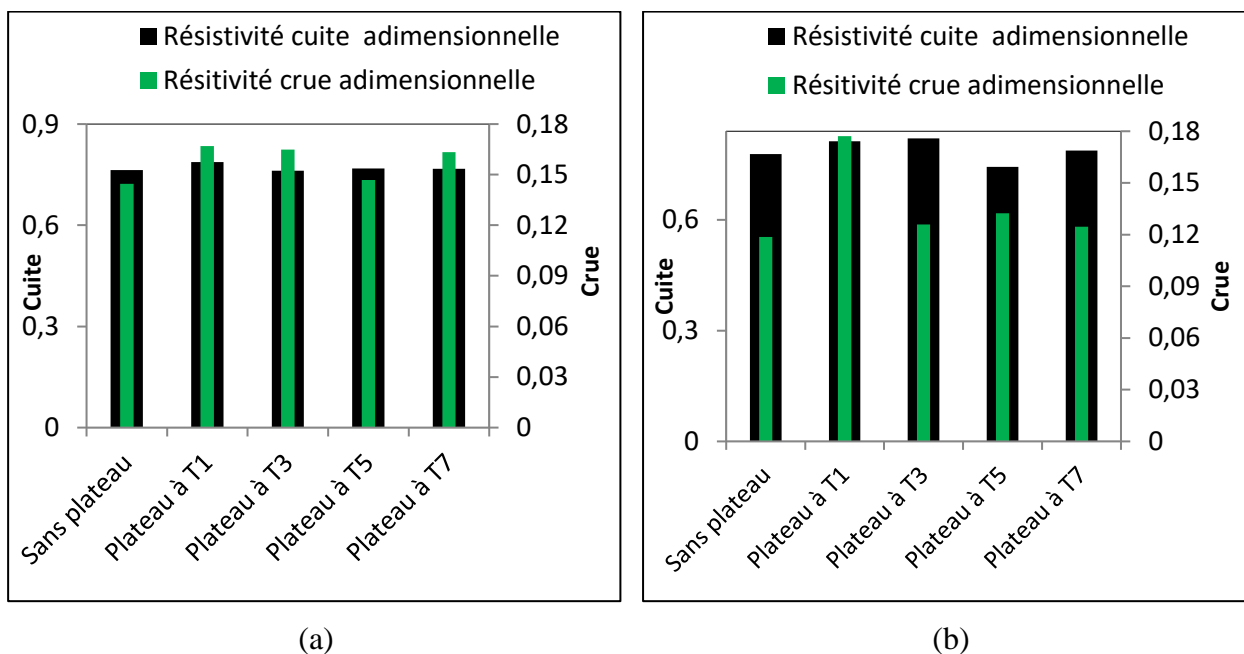


Figure 4-7 : La variation de la résistivité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction de la température du palier à t2 (a) dans la partie inférieure et (b) la partie supérieure de l'anode 1.

Tableau 4-7 : La variation du ratio BAR/GAR à t2 dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 1 en fonction de la température du palier.

	BAR/GAR – Partie inférieure	BAR/GAR - Partie supérieure
Sans plateau	5,284	6,563
Plateau à T1	4,713	4,589
Plateau à T3	4,618	6,513
Plateau à T5	5,232	5,619
Plateau à T7	4,695	6,324

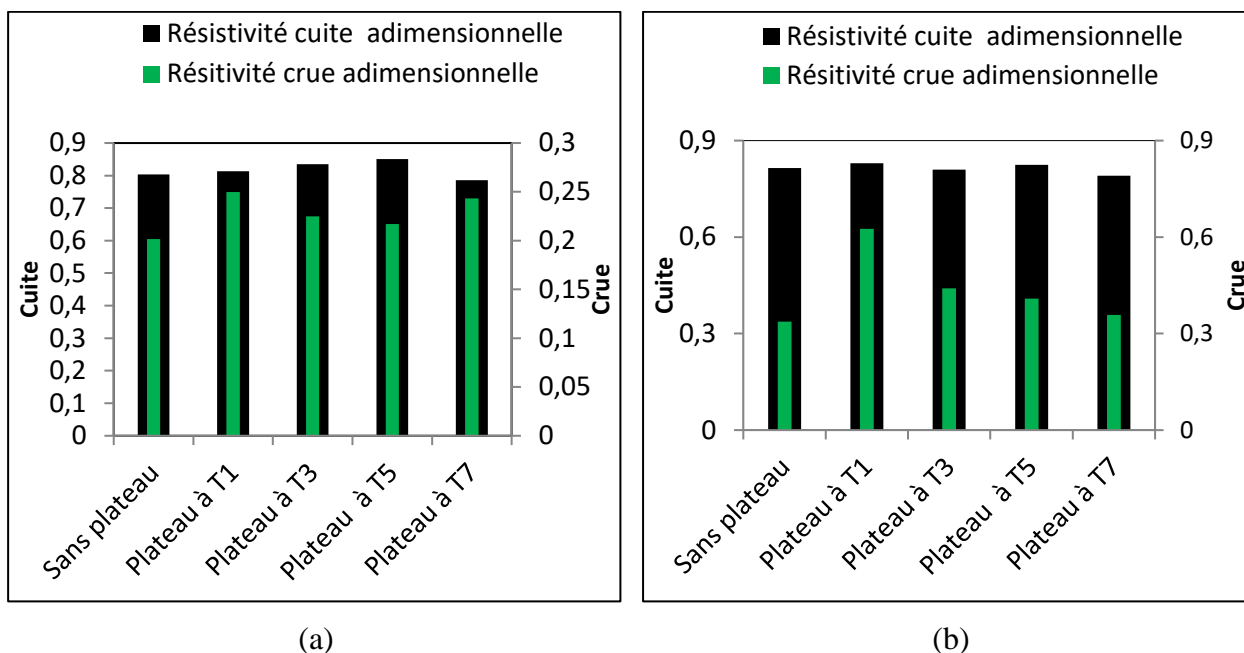


Figure 4-8 : La variation de la résistivité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction de la température du palier à  $t_2$  (a) dans la partie inférieure et (b) la partie supérieure de l'anode 2.

Tableau 4-8 : La variation du ratio BAR/GAR à  $t_2$  dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 2 en fonction de la température du palier.

	BAR/GAR – Partie inférieure	BAR/GAR - Partie supérieure
Sans plateau	3,988	2,410
Plateau à T1	3,256	1,326
Plateau à T3	3,712	1,835
Plateau à T5	3,923	2,015
Plateau à T7	3,229	2,208

Les tableaux 4-9 et 4-10 récapitulent les résultats trouvés. Nous présentons dans ce dernier les températures des plateaux qui ont donné les meilleures densités et les meilleures résistivités.

D'après ces tableaux, l'introduction d'un plateau aux différentes températures améliore les propriétés des anodes cuites. D'une manière générale, l'introduction d'un temps de palier peut améliorer la densité apparente et la résistivité électrique. La perception de l'effet de l'introduction d'un temps de palier peut être difficile à distinguer du fait que la différence entre les deux anodes étudiées ainsi que les parties inférieures et supérieures de chacune de ces anodes. Une analyse par le réseau de neurones artificiels sera présentée par la suite pour une meilleure identification des tendances.

Tableau 4-9 : Récapitulatif des résultats sur l'effet de la température de palier à t2 sur la densité adimensionnelle des anodes cuites.

	Sans plateau	Plateau à T1	Plateau à T3	Plateau à T5	Plateau à T7
Anode 1 – I				✓	✓
Anode 1- S		✓			
Anode 2- I		✓			
Anode 2- S			✓		✓

Tableau 4-10 : Récapitulatif des résultats sur l'effet de la température de palier à t2 sur la résistivité électrique adimensionnelle des anodes cuites.

	Sans plateau	Plateau à T1	Plateau à T3	Plateau à T5	Plateau à T7
Anode 1 – I			✓		✓
Anode 1- S		✓			
Anode 2- I		✓			✓
Anode 2- S		✓			

#### 4.3.2 Effet de la durée du temps de palier

##### 4.3.2.1 Effet de de la durée du temps de palier sur la densité apparente

- T= T3

Dans cette partie, afin de voir l'effet de la durée de palier sur les propriétés d'anodes, des échantillons provenant de deux anodes 1 et 2 ont été cuits à un taux de

chauffage standard, mais en introduisant un palier à une température donnée  $T_3$  avec  $200^{\circ}\text{C} < T_3 < 600^{\circ}\text{C}$  et en variant la durée,  $t_2$  et  $t_3$  ( $t_3 = t_2 + 1 \text{ h}$ ).

Les valeurs obtenues ont été comparées à celles trouvées sans plateau, ce qui veut dire qu'aucun plateau n'était présent lorsque les échantillons ont été cuits.

Les figures 4-9 et 4-10 montrent la variation de la densité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction de la durée du palier dans les parties inférieures et supérieures des anodes 1 et 2 à  $T = T_3$ .

La Figure 4-9 montre une grande variation dans la densité adimensionnelle des anodes crues, pour une meilleure compréhension de la durée du plateau sur la densité nous avons calculé le ratio  $BAD/GAD$  (tableau 4-11). Ce dernier montre que pour, la partie inférieure, le plateau de durée  $t_3$  donne toujours des anodes significativement plus denses. Tandis que pour la partie supérieure de l'anode 1, c'est le plateau de durée  $t_2$  qui améliore la densité des échantillons.

La figure 4-10 ainsi que les résultats du tableau 4-12 montrent que l'introduction d'un palier à une température égale à  $T_3$  et d'une durée égale à  $t_3$  améliore la densité des anodes cuites provenant de la partie inférieure de l'anode 2. Pour la partie supérieure c'est les paliers de durée  $t_2$  et  $t_3$  qui donnent les meilleurs résultats.

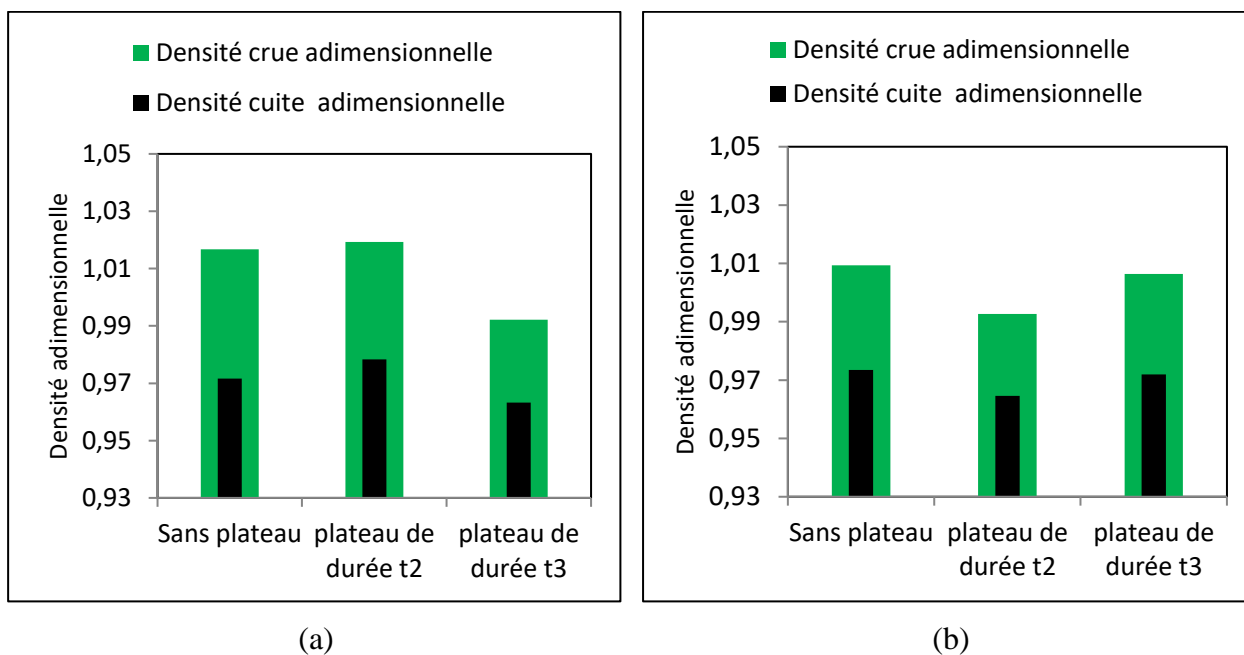


Figure 4-9 : La variation de la densité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction de la durée du palier à T3 (a) dans la partie inférieure et (b) la partie supérieure de l'anode 1.

Tableau 4-11 : La variation du ratio BAD/GAD à T3 dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 1 en fonction de la durée du palier.

	BAD/GAD - Partie inférieure	BAD/GAD - Partie supérieure
Sans Plateau	0,955	0,964
Plateau de durée t2	0,959	0,971
Plateau de durée t3	0,970	0,965

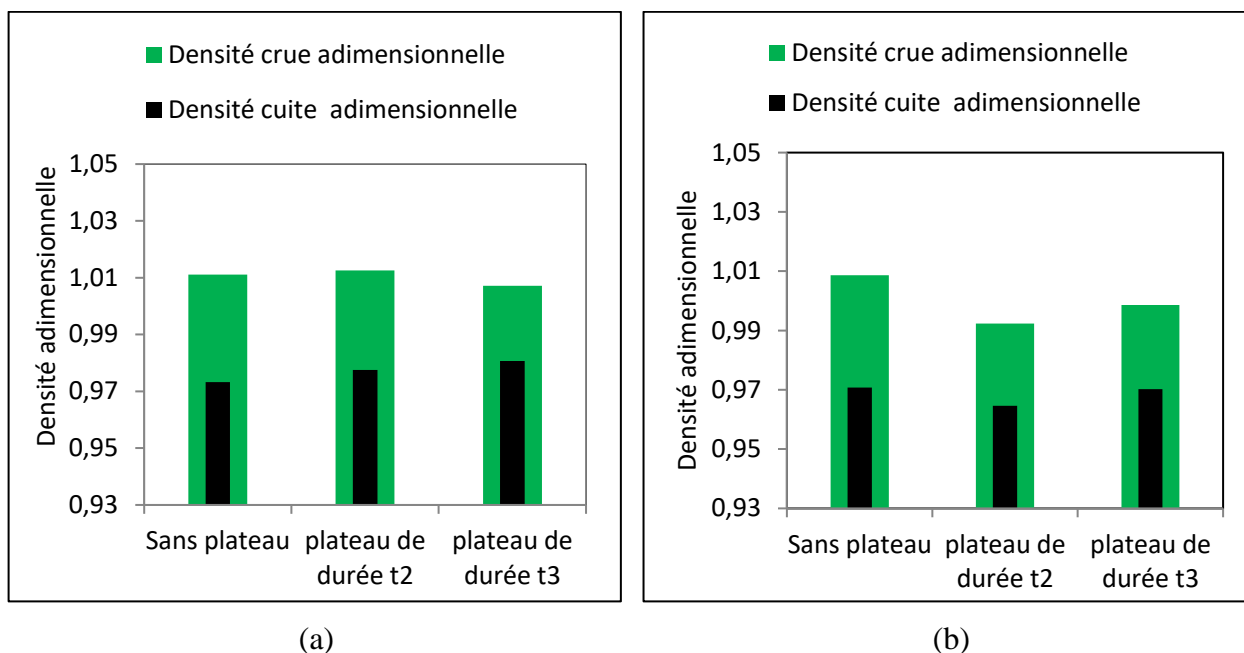


Figure 4-10 : La variation de la de la densité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction de la durée du palier à T3 (a) dans la partie inférieure et (b) la partie supérieure de l'anode 2.

Tableau 4-12 : La variation du ratio BAD/GAD à T3 dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 2 en fonction de la durée du palier.

	BAD/GAD - Partie inférieure	BAD/GAD - Partie supérieure
Sans Plateau	0,962	0,962
Plateau de durée t2	0,965	0,972
Plateau de durée t3	0,973	0,971

- T= T5

Pareillement, afin de voir l'effet de la durée de palier sur les propriétés d'anodes, des échantillons provenant de deux anodes 1 et 2 ont été cuits à un taux de chauffage standard, mais en introduisant un palier à une température donnée T5 avec  $200^{\circ}\text{C} < T3 < T5 < 600^{\circ}\text{C}$  et en variant la durée (t1, t2 et t3). t2 étant obtenue en ajoutant une heure à t1 et t3

est égale à  $t_1$  plus deux heures. Les valeurs obtenues ont été comparées à celles trouvées sans plateau.

Les figures 4-11 et 4-12 montrent la variation de la densité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction de la durée du palier dans les parties inférieures et supérieures des anodes 1 et 2 et les tableaux 4-13 et 4-14 montrent respectivement la variation du ratio BAD/GAD à T5 dans la partie inférieure et supérieure des anodes 1 et 2 en fonction de la durée du palier.

Pour la partie inférieure de l'anode 1 (figure 4-11 (a)), nous remarquons que c'est le plateau de durée  $t_2$  qui donne les échantillons les plus denses même si la densité initiale de l'échantillon cuit sans plateau était sensiblement meilleure, tandis que pour la partie supérieure (figure 4-11 (b)), nous pouvons voir que c'est le plateau de durée  $t_2$  et  $t_3$  qui donnent les échantillons les plus denses, nous avons réussi à améliorer les échantillons avec des densités crues moins élevées en ajoutant un plateau.

Par contre, pour l'anode 2, nous remarquons qu'un plateau à  $T=T_5$  de durée  $t_1$  permet d'avoir des anodes plus denses dans la partie inférieure et un plateau à  $T=T_5$  et de durée  $t_3$  qui améliore les densités des anodes cuites.

Encore une fois, nous observons l'importance des matières premières des anodes sur la cuisson. Les échantillons provenant des deux anodes industrielles ont été cuits au même temps mais les résultats respectifs obtenus sont différents.

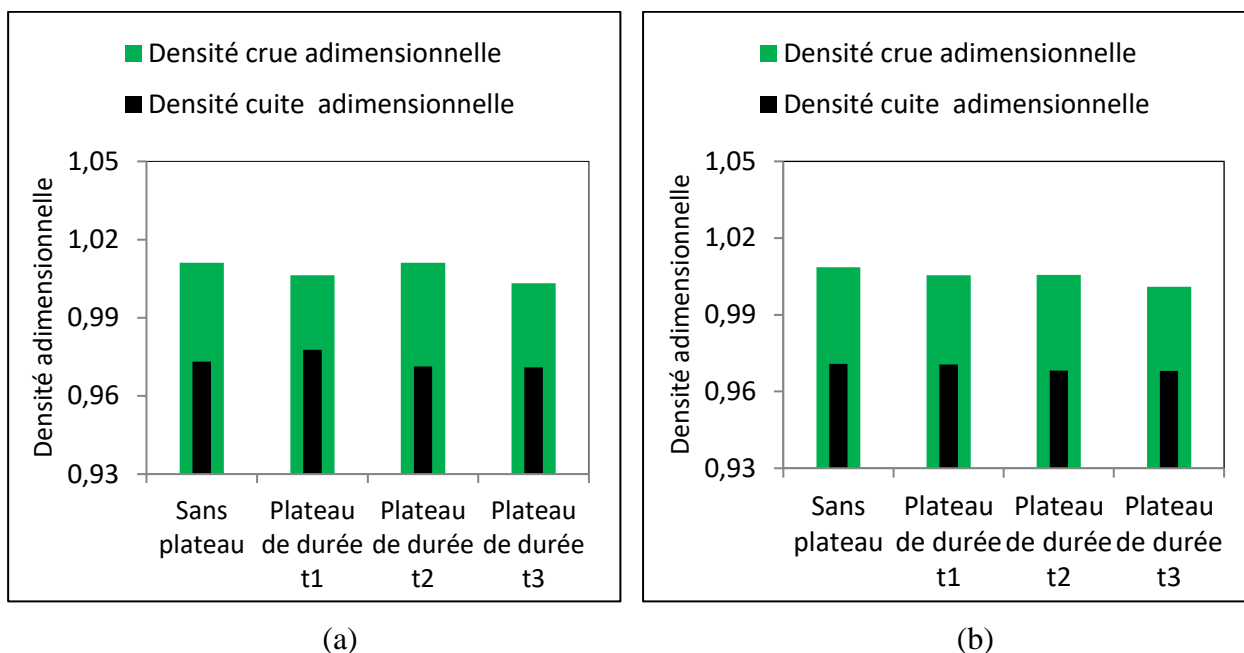


Figure 4-11 : La variation de la densité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction de la durée du palier à T5 (a) dans la partie inférieure et (b) la partie supérieure de l'anode 1.

Tableau 4-13 : La variation du ratio BAD/GAD à T5 dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 1 en fonction de la durée du palier.

	BAD/GAD - Partie inférieure	BAD/GAD - Partie supérieure
Sans Plateau	0,955	0,964
Plateau de durée t1	0,954	0,962
Plateau de durée t2	0,959	0,965
Plateau de durée t3	0,959	0,957



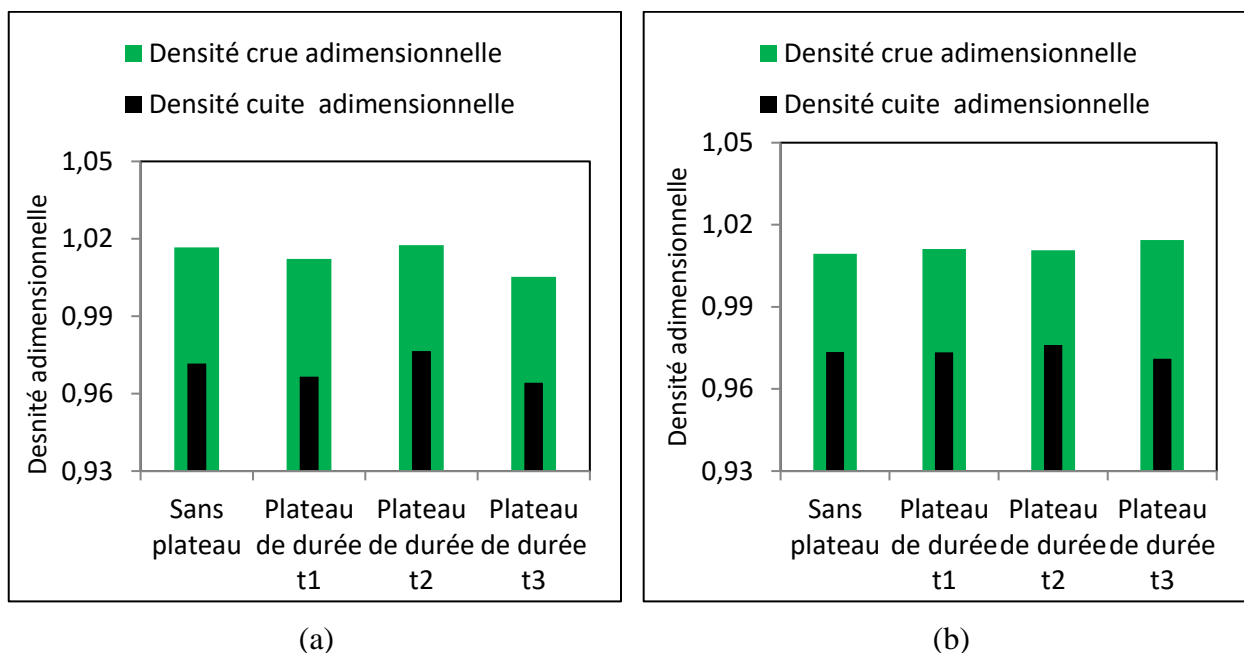


Figure 4-12 : La variation de la de la densité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction de la durée du palier à T5 (a) dans la partie inférieure et (b) la partie supérieure de l'anode 2.

Tableau 4-14 : La variation du ratio BAD/GAD à T5 dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 2 en fonction de la durée du palier.

	BAD/GAD - Partie inférieure	BAD/GAD - Partie supérieure
Sans Plateau	0,962	0,962
Plateau de durée t1	0,971	0,965
Plateau de durée t2	0,960	0,962
Plateau de durée t3	0,967	0,967

#### 4.3.2.2 Effet de la durée du temps de palier sur la résistivité électrique

- T=T3

Les figures 4-13 et 4-14 représentent l'effet de la durée l'introduction d'un palier à une température égale à T3 sur la résistivité électrique. Pour l'anode 1, nous avons des échantillons avec des BAR différents, pour une meilleure compréhension de l'effet de la durée du plateau à T=T3 nous avons calculé le ratio BAR/GAR (tableau 4-15). Nous

pouvons déduire à partir de ce tableau que pour  $t=t_3$ , nous avons réussi à obtenir des échantillons moins résistants. Pareil, pour l'anode 2, nous pouvons voir, et ce, à partir de la figure 4-14 et le tableau 4-16 que pour  $t=t_3$  nous obtenons les meilleurs résultats.

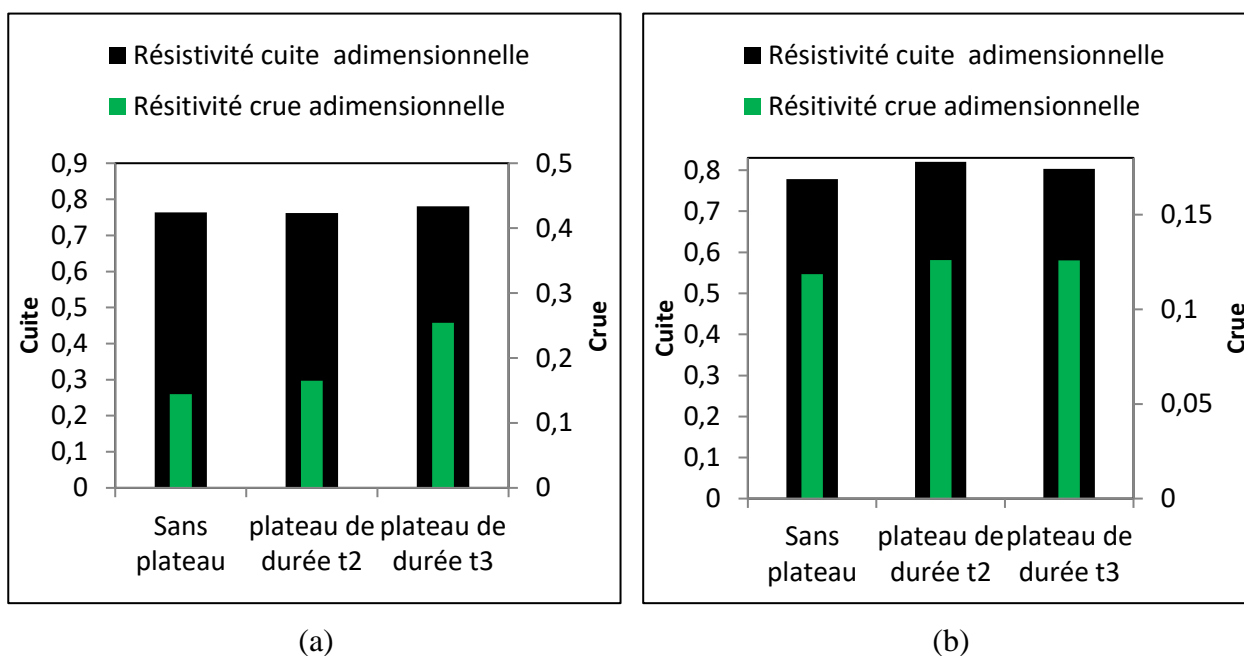


Figure 4-13 : La variation de la résistivité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction de la durée du palier à T3 (a) dans la partie inférieure et (b) la partie supérieure de l'anode 1.

Tableau 4-15 : La variation du ratio BAR/GAR à T3 dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 1 en fonction de la durée du palier.

	BAR/GAR- Partie inférieure	BAR/GAR- Partie supérieure
Sans Plateau	5,298	6,563
Plateau de durée t2	4,640	6,513
Plateau de durée t3	3,060	6,382

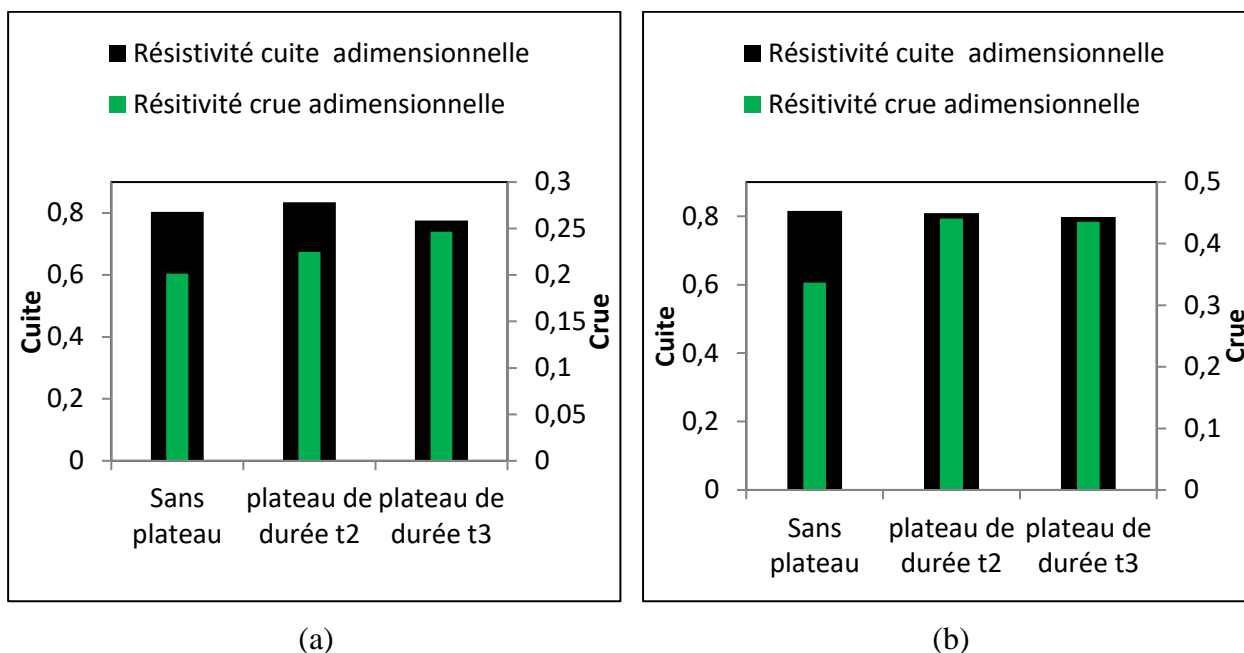


Figure 4-14 : La variation de la résistivité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction de la durée du palier à T3 (a) dans la partie inférieure et (b) la partie supérieure de l'anode 2.

Tableau 4-16 : La variation du ratio BAR/GAR à T3 dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 2 en fonction de la durée du palier.

	BAR/GAR- Partie inférieure	BAR/GAR- Partie supérieure
Sans Plateau	3,987	2,419
Plateau de durée t2	3,712	1,835
Plateau de durée t3	3,144	1,830

- T=T5

Les figures 4-15 et 4-16 représentent l'effet de la durée l'introduction d'un palier à une température égale à T5 sur la résistivité électrique. Les tableaux 4-13 et 4-14 montrent respectivement la variation du ratio BAR/GAR à T5 dans la partie inférieure et supérieure des anodes 1 et 2 en fonction de la durée du palier.

La figure 4-15 ainsi que le tableau 4-17 montrent que le palier permet de réduire la résistivité des anodes même si quand ces dernières présentent des résistivités plus importantes avant la cuisson. Pour la partie inférieure de l'anode 1,  $t_3$  montre une amélioration dans la BAR. Pour la partie supérieure, le plateau à  $T=T_5$  et  $t=t_2$  donne la meilleure BAR. La différence de comportement entre la partie inférieure et supérieure de l'anode peut être due aux distributions du pourcentage des particules utilisées dans la recette, comme nous l'avons mentionné, l'anode 1 présente plus de particules de taille grossières, et a passé plus de vibrocompacteur, c'est possible que la partie supérieure contient plus de grosses particules que la partie inférieure ce qui implique plus de pores et moins de résistivités.

Pour l'anode 2 (figure 4-16 et tableau 4-18),  $t=t_2$  et  $t_3$  améliorent la résistivité électrique des échantillons provenant de la partie inférieure de celle-ci et le  $t=t_1$  qui améliore la résistivité électrique de ceux qui proviennent de la partie supérieure.

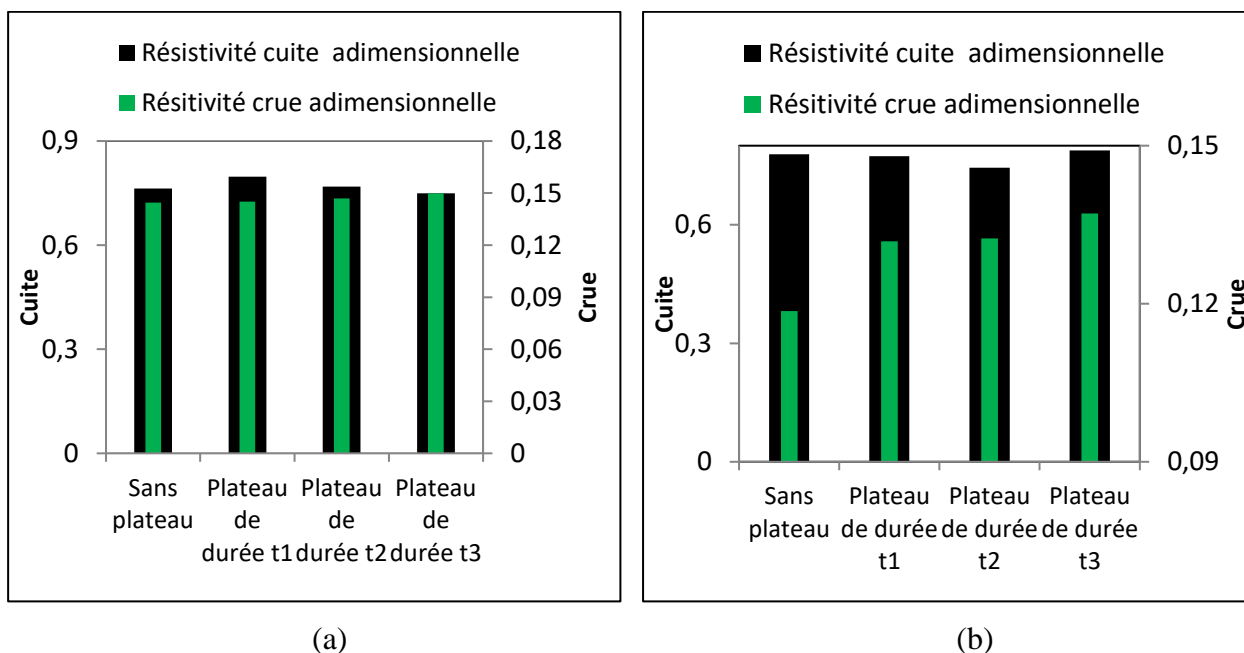


Figure 4-15 : La variation de la résistivité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction de la durée du palier dans à T5 (a) la partie inférieure et (b) la partie supérieure de l'anode 1.

Tableau 4-17 : La variation du ratio BAR/GAR à T5 dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 1 en fonction de la durée du palier.

	BAR/GAR- Partie inférieure	BAR/GAR- Partie supérieure
Sans Plateau	5,284	6,563
Plateau de durée t1	5,496	5,863
Plateau de durée t2	5,232	5,619
Plateau de durée t3	4,998	5,743

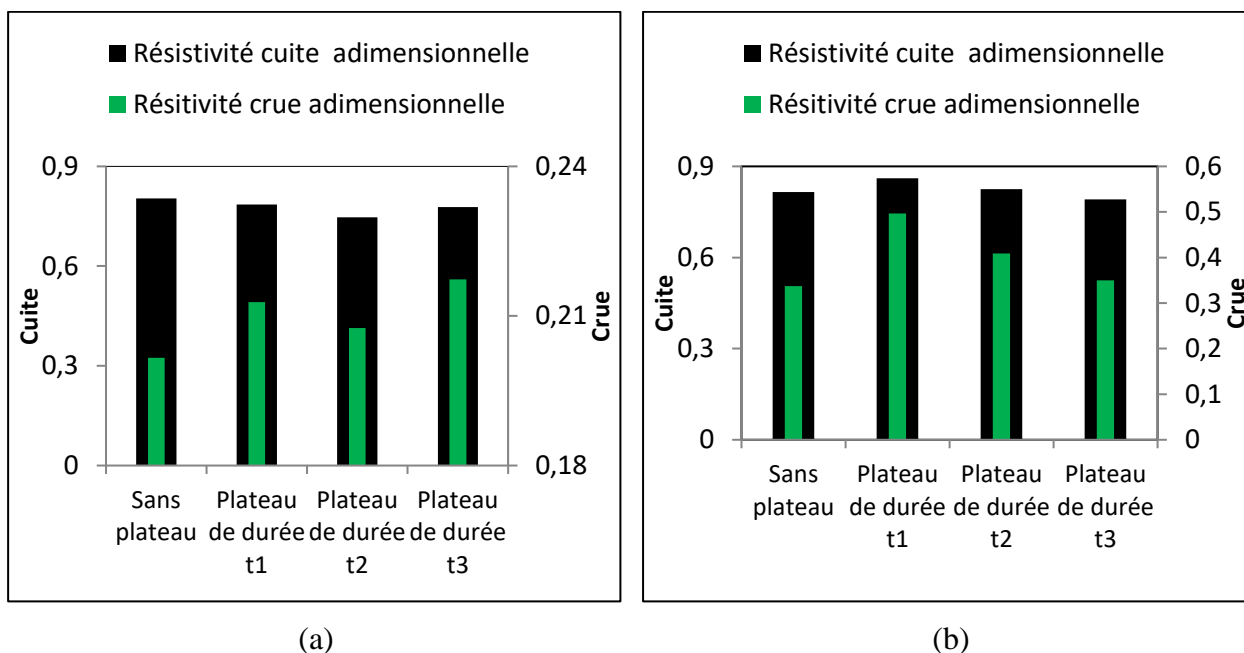


Figure 4-16 : La variation de la résistivité adimensionnelle avant et après la cuisson en fonction de la durée du palier à T5 dans (a) la partie inférieure et (b) la partie supérieure de l'anode 2.

Tableau 4-18 : La variation du ratio BAR/GAR à T5 dans la partie inférieure et supérieure de l'anode 2 en fonction de la durée du palier.

	BAR/GAR- Partie inférieure	BAR/GAR- Partie supérieure
Sans Plateau	3,987	2,419
Plateau de durée t1	3,688	1,734
Plateau de durée t2	3,597	2,015
Plateau de durée t3	3,577	2,258

Les tableaux 4-19 et 4-20 récapitulent les résultats trouvés pour le plateau à T=T3. Nous présentons dans ce dernier les durées des plateaux qui ont donné les meilleures densités et les meilleures résistivités.

Pour T=T3, c'est le plateau de durée égale à t3 qui permet de donner les anodes les plus denses et les moins résistantes.

Tableau 4-19 : Récapitulatif des résultats sur l'effet de l'introduction d'un temps de palier sur la densité adimensionnelle des anodes cuites à T3.

	Sans plateau	Plateau de durée t2	Plateau de durée t3
Anode 1- I			✓
Anode 1- S		✓	
Anode 2- I			✓
Anode 2- S		✓	✓

Tableau 4-20 : Récapitulatif des résultats sur l'effet de l'introduction d'un temps de palier sur la résistivité adimensionnelle des anodes cuites à T3.

	Sans plateau	Plateau de durée t2	Plateau de durée t3
Anode 1- I			✓
Anode 1- S		✓	✓
Anode 2- I			✓
Anode 2- S		✓	✓

Les tableaux 4-21 et 4-22 récapitulent les résultats trouvés pour le plateau à T=T5. Nous présentons dans ce dernier les durées des plateaux qui ont donné les meilleures densités et les meilleures résistivités. Pour T=T5, c'est les plateaux de durées égales à t2 et t3 qui permettent de donner les anodes les plus denses et les moins résistantes.

Tableau 4-21 : Récapitulatif des résultats sur l'effet de l'introduction d'un temps de palier sur la densité adimensionnelle des anodes cuites à T5.

	Sans plateau	Plateau de durée t1	Plateau de durée t2	Plateau de durée t3
Anode 1- I			✓	✓
Anode 1- S			✓	
Anode 2- I		✓		
Anode 2- S				✓

Tableau 4-22 : Récapitulatif des résultats sur l'effet de l'introduction d'un temps de palier sur la résistivité adimensionnelle des anodes cuites à T5.

	Sans plateau	Plateau de durée t1	Plateau de durée t2	Plateau de durée t3
Anode 1- I				✓
Anode 1- S			✓	
Anode 2- I				✓
Anode 2- S			✓	

#### 4.4 ANALYSE PAR RÉSEAU DE NEURONES ARTIFICIELS (RNA)

Les échantillons provenant de deux anodes industrielles différentes présentent une non homogénéité due à la différence de matières premières utilisées et les conditions de fabrication. Donc, il est difficile d'étudier l'impact de chaque paramètre individuellement. Pour cette raison, nous avons utilisé la méthode 'réseau de neurones artificiels'. Le RNA est un outil souvent utilisé dans le domaine de l'intelligence artificielle, qui permet de trouver la relation entre un ensemble de paramètres indépendants et un paramètre de sortie où aucune relation mathématique connue n'existe.

Les données expérimentales des deux anodes industrielles ont été utilisées pour développer le modèle. Ce dernier a été validé avec une série de données expérimentales qui n'a pas été utilisée pour l'apprentissage. Les prédictions du modèle étaient en accord avec les résultats expérimentaux.

Le modèle a été utilisé pour prédire les valeurs de densité des anodes cuites (BAD) et la résistivité des anodes cuites (BAR) correspondant aux parties supérieure et inférieure des anodes. Les propriétés ont été prévues dans la gamme pour lesquels des données expérimentales sont disponibles (T1 à T7). Ainsi, les valeurs de densité des anodes cuites (BAD) et de la résistivité des anodes cuites (BAR) ont été prédites pour une valeur précise



de la densité des anodes crues (GAD) correspondant aux plateaux de températures T1, T2, T3, T4, T5, T6, et T7. Nous rappelons que les températures des plateaux T2, T4 et T6 ont été ajoutées selon les équations 3-12, 3-13 et 3-14.

Les paramètres de sortie pour les différentes positions d'anode (supérieure et inférieure) sont prédits sur la base de la configuration identifiée (figure 3-9) à partir de la reconnaissance identifiée lors de la phase de l'apprentissage du modèle RNA avec les données expérimentales.

Les figures 4-17, 4-18, 4-19 et 4-20 montrent les valeurs de BAR et BAD prédites correspondant à la partie inférieure et supérieure des anodes 1 et 2 à des températures de plateau différentes pour une valeur constante de GAD.

Nous pouvons observer à partir de ces figures que les prédictions du modèle variaient selon le modèle identifié dans l'ensemble de données d'apprentissage. Les valeurs montrent qu'autour de température T6, et ce pour les parties inférieures et supérieures des anodes 1 et 2, la BAD prédite est au maximum et la BAR est au minimum. Les prédictions de RNA peuvent être améliorées avec plus de données expérimentales.

Nous notons qu'aucun test n'a été effectué à la température de plateau de T6. Le modèle RNA a montré que les températures de plateau de T6 et T7, respectivement, pourraient améliorer la densité et la résistivité de l'anode cuite. Ces deux températures sont très proches.

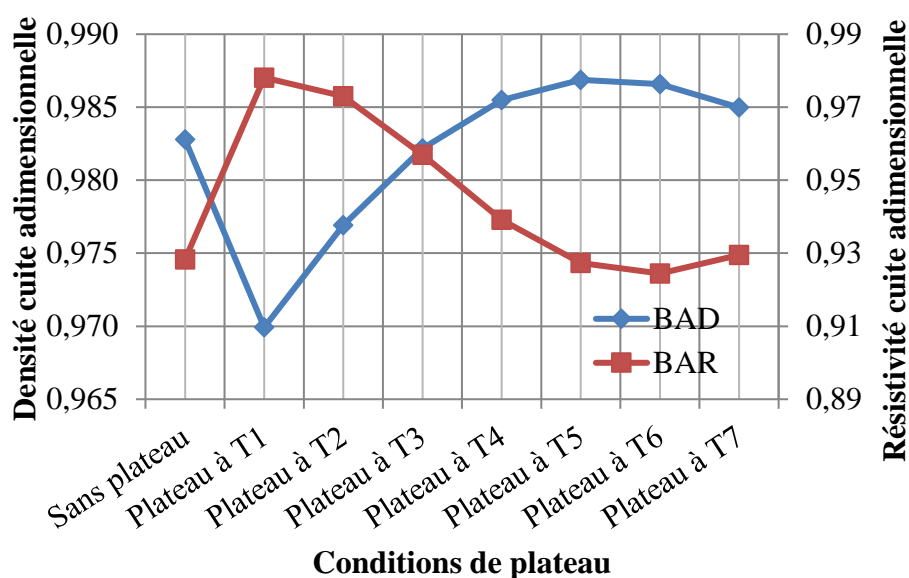


Figure 4-17 : BAD et BAR prédites pour les échantillons provenant de la partie inférieure de l'anode 1 pour une valeur constante de GAD.

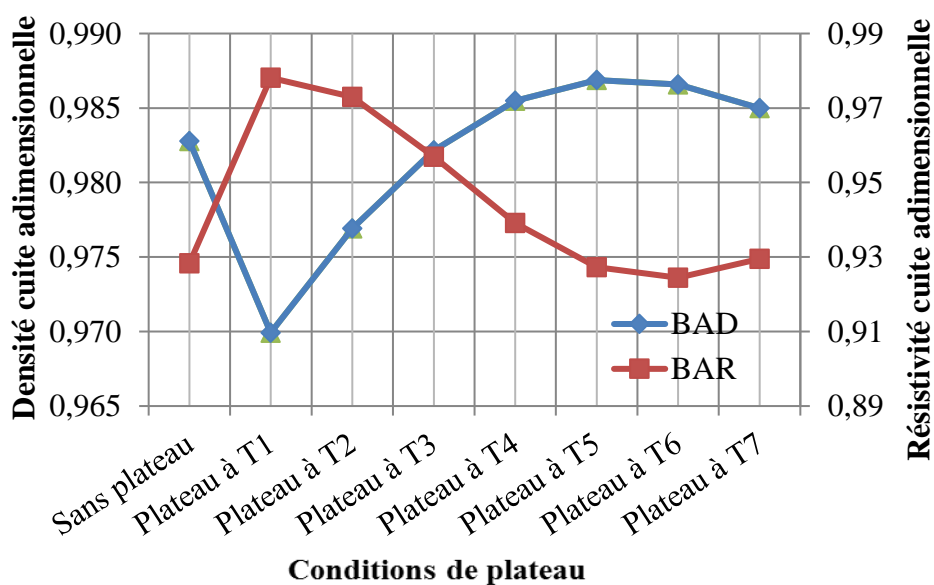


Figure 4-18 : BAD et BAR prédites pour les échantillons provenant de la partie supérieure de l'anode 1 pour une valeur constante de GAD

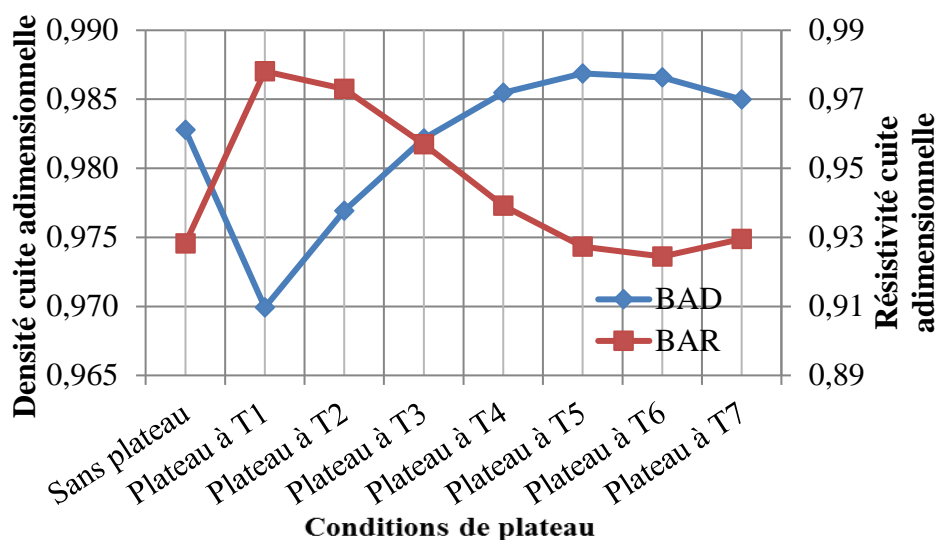


Figure 4-19 : BAD et BAR prédites pour les échantillons provenant de la partie inférieure de l'anode 2 pour une valeur constante de GAD

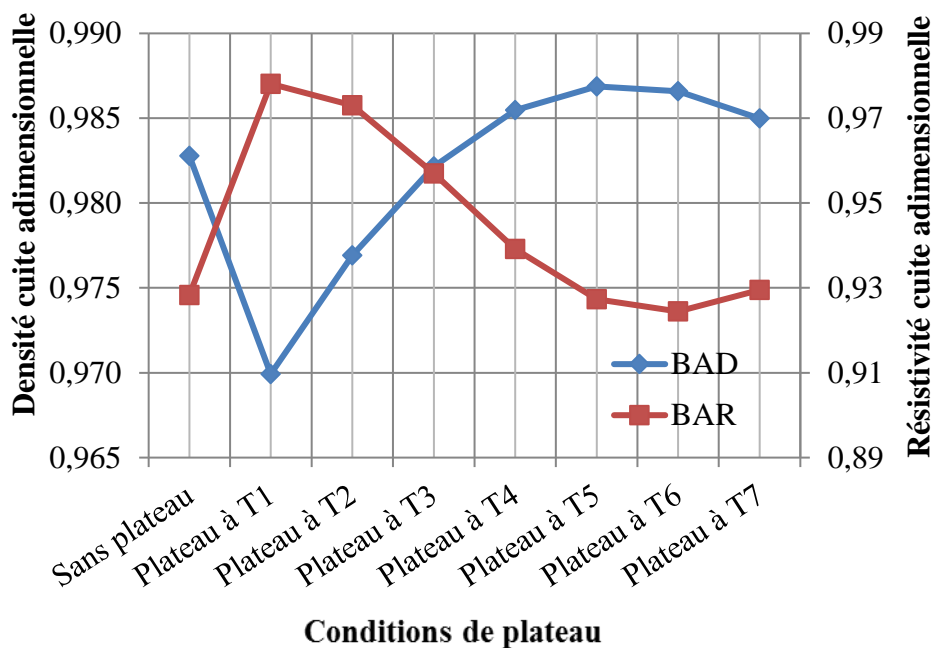


Figure 4-20 : BAD et BAR prédites pour les échantillons provenant de la partie supérieure de l'anode 2 pour une valeur constante de GAD

Nous avons aussi utilisé le RNA pour prédire la durée du plateau qui permet d'avoir une haute densité ainsi qu'une basse résistivité électrique. Nous présentons respectivement dans les figures 4-21 et 4-22 la variation de la BAD et de la BAR pour les échantillons provenant de la partie inférieure de l'anode 1 à différentes températures de plateau pour différentes durées.

Tel que nous pouvons constater, les prédictions du modèle variaient selon le modèle identifié dans l'ensemble de données d'apprentissage. Les valeurs obtenues montrent que pour un plateau d'une durée  $t_2$  que la BAD prédite est au maximum et la BAR est au minimum. Les échantillons provenant de la partie supérieure de l'anode 1 ainsi que ceux provenant de l'anode montrent les mêmes tendances.

Le RNA et les données expérimentales donnent des températures de plateau proches. Il est possible que l'ajout d'un plateau dans cette gamme de température puisse aider à contrôler le taux de dégagement des matières volatiles lors de la cuisson et par conséquent à améliorer la qualité de l'anode cuite. Ces résultats peuvent être améliorés avec plus de données expérimentales.

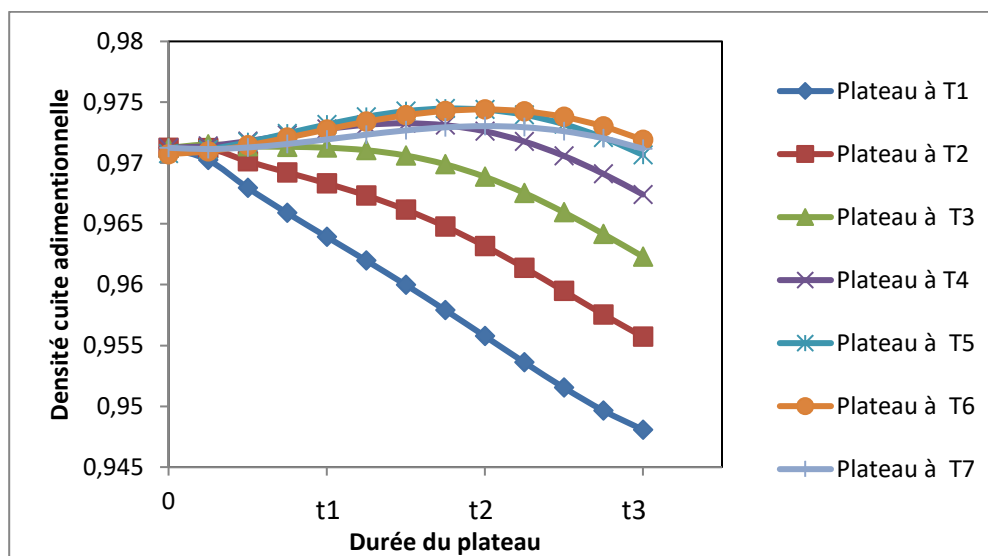


Figure 4-21: La variation de la BAD pour les échantillons provenant de la partie inférieure de l'anode 1 à différentes températures de plateau pour différentes durées.

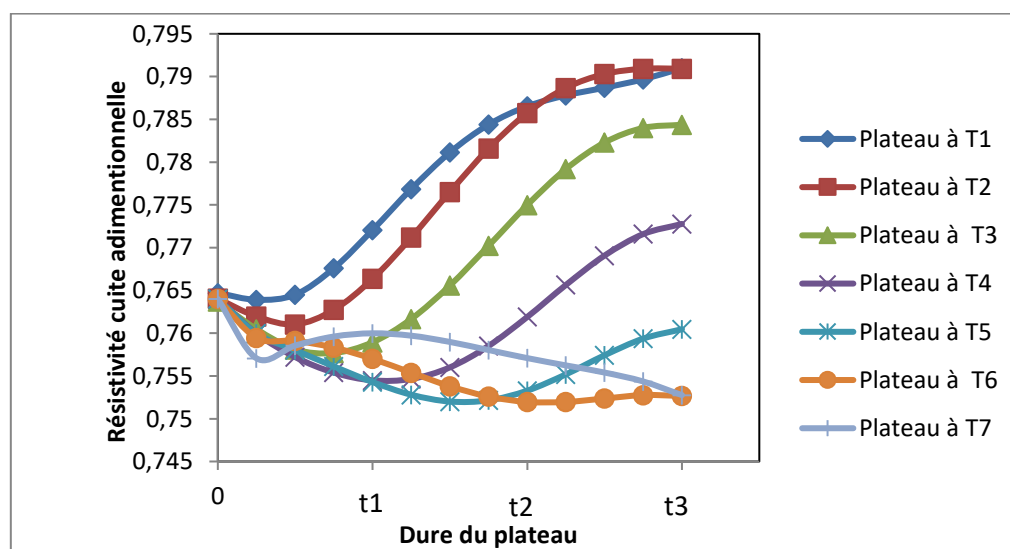


Figure 4-22: La variation de la BAR pour les échantillons provenant de la partie inférieure de l'anode 1 à différentes températures de plateau pour différentes durées.

## **4.5 EFFET DU TAUX DE CHAUFFAGE ET L'INTRODUCTION D'UN TEMPS DE PALIER SUR LA RÉACTIVITÉ À L'AIR ET AU CO<sub>2</sub>**

### **4.5.1 Effet du taux de chauffage**

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet du taux de chauffage sur la réactivité à l'air et CO<sub>2</sub>, pour ce faire, nous avons testé la cuisson à différents taux de chauffage : bas, standard et élevé. Des échantillons provenant des deux anodes industrielles (anode 1 et 2) ont été cuits à différents taux de chauffage : bas, standard et élevé. Une fois que la cuisson est terminée. Les tests de réactivité ont été réalisés.

Les figures 4-23 et 4-24 montrent la variation de la réactivité totale à l'air en fonction de la densité adimensionnelle pour différents taux de chauffage pour les anodes 1 et 2. À partir de ces figures, nous constatons que, en général, la réactivité totale des échantillons est fortement liée à la densité de ces derniers. En effet, à faible taux de chauffage, la dévolatilisation est lente ce qui augmente la densité apparente et diminue la fissuration ce qui peut rendre les échantillons plus résistifs à l'attaque de l'oxygène.

Nous notons aussi la différence de la variation de la réactivité totale des échantillons des deux anodes (anode 1 et 2), puisque les différents échantillons ont été cuits la même façon, on peut lier ceci à la différence de matières premières des deux anodes.

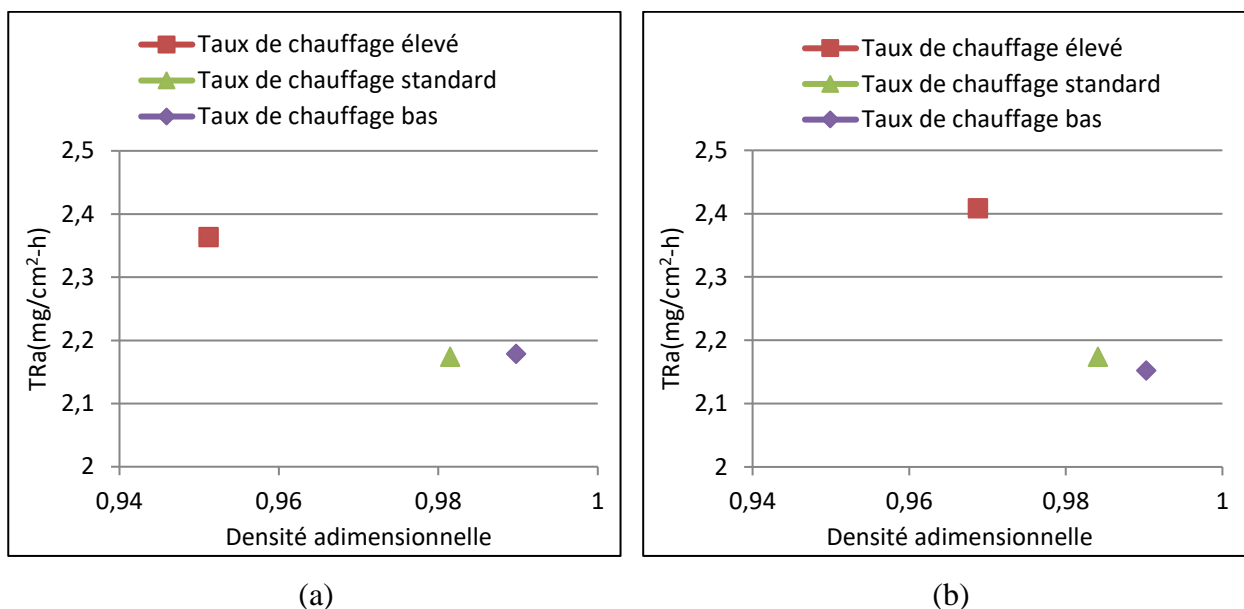


Figure 4-23 : La variation de la réactivité totale à l'air en fonction de la densité adimensionnelle pour différents taux de chauffage dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 1.

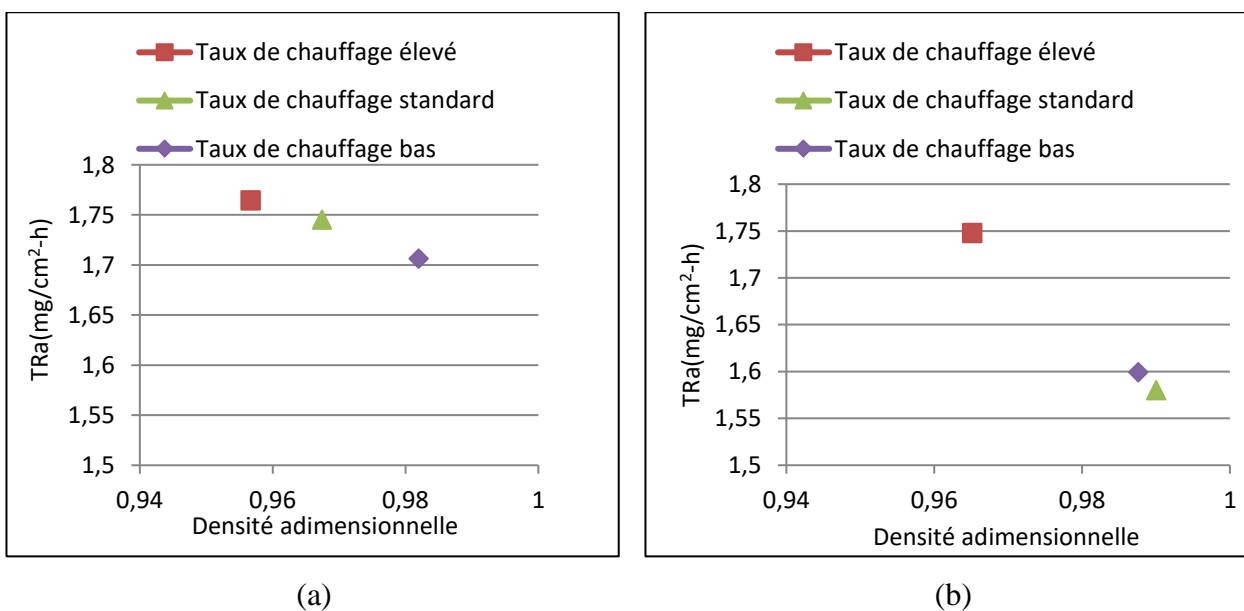


Figure 4-24 : La variation de la réactivité totale à l'air en fonction de la densité adimensionnelle pour différents taux de chauffage dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 2.

Les figures 4-25 et 4-26 montrent l'effet du taux de chauffage sur la réactivité au  $\text{CO}_2$  pour les anodes 1 et 2.

Pour l'anode 1, nous constatons que le taux de chauffage a amélioré la densité des anodes par contre la réactivité totale au  $\text{CO}_2$  est presque restée la même. Nous notons une légère amélioration quand nous baissions le taux de chauffage.

Pour l'anode 2, la réactivité totale au  $\text{CO}_2$  des échantillons provenant de la partie inférieure s'est améliorée en diminuant le taux de chauffage par contre pour les échantillons provenant de la partie supérieure de l'anode 2, l'effet du taux de chauffage était négligeable sur la réactivité totale au  $\text{CO}_2$ .

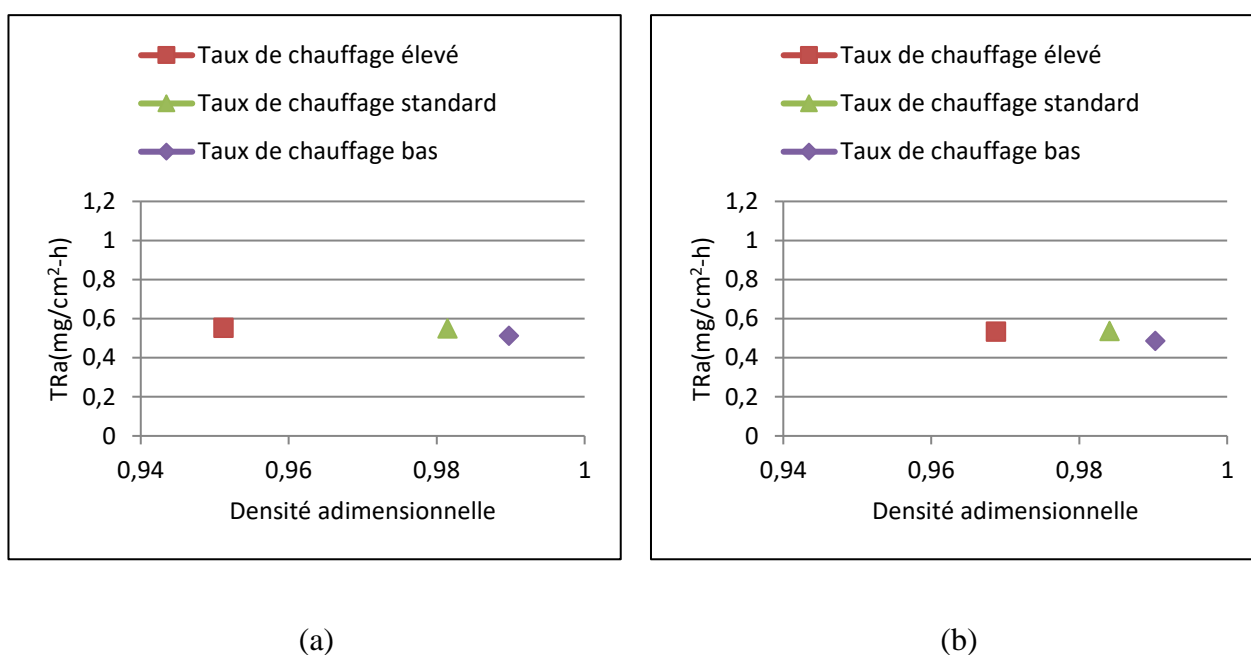


Figure 4-25 : La variation de la réactivité totale au  $\text{CO}_2$  en fonction de la densité adimensionnelle pour différents taux de chauffage dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 1.



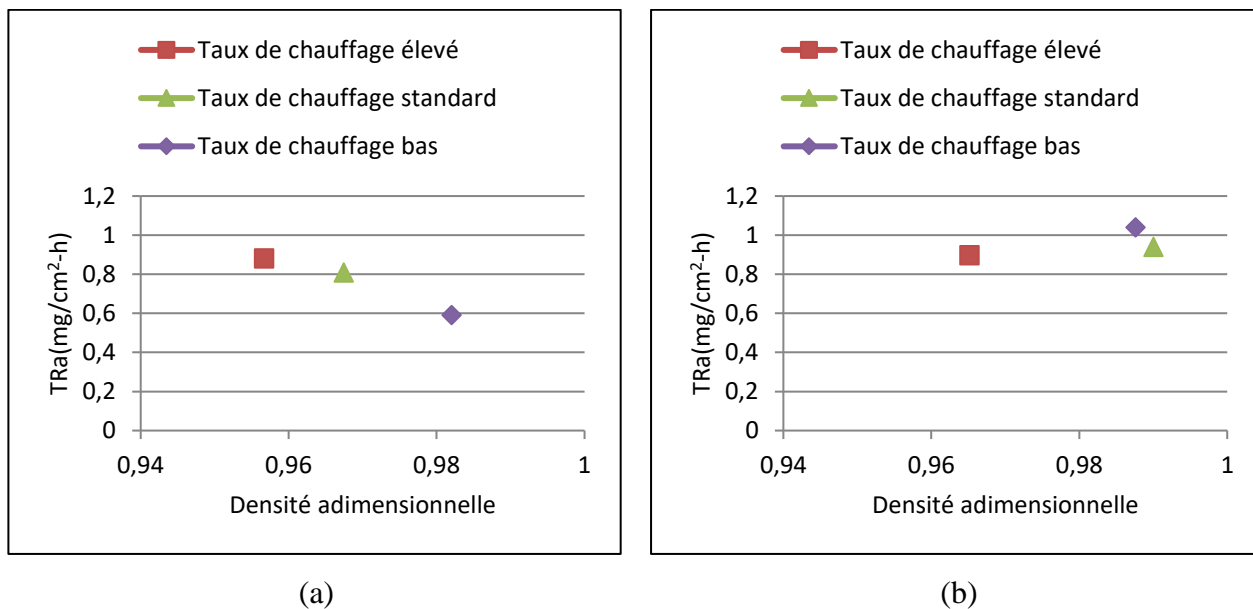


Figure 4-26 : La variation de la réactivité totale au  $\text{CO}_2$  en fonction de la densité adimensionnelle pour différents taux de chauffage dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 2

#### 4.5.2 Effet de l'introduction d'un palier

##### 4.5.2.1 Effet de la température du palier à une durée constante

La réactivité à l'air et au  $\text{CO}_2$  des échantillons provenant de deux anodes industrielles précédemment cuits à un taux de chauffage standard, mais en introduisant un palier de durée  $t_2$  en variant la température a été étudié. Nous rappelons que  $200^\circ\text{C} < T_1 < T_3 < T_5 < T_7 < 600^\circ\text{C}$ .

Les figures 4-27 et 4-28 montrent l'effet de la température du palier sur la réactivité totale à l'air pour les anodes 1 et 2. Les échantillons provenant de l'anode 1 montrent une amélioration dans la réactivité à l'air en introduisant un plateau en général et plus spécifiquement à un plateau correspondant au plateau à  $T_7$ . Les échantillons cuits avec un temps de plateau à  $T=T_7$ , sont les plus denses, la pénétration de l'air est plus difficile.

Tandis que pour les échantillons provenant de l'anode 2, nous notons que le plateau à T5 pour la partie inférieure, et le plateau à T5 et T7 pour la partie supérieure permettent d'obtenir des échantillons moins réactifs que celles obtenus avec les autres plateaux.

Le comportement des échantillons provenant de l'anode 2 ne suit pas la densité des échantillons, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, cette dernière présente une teneur plus importante en vanadium et en nickel, ces deux composants accélèrent la réaction avec l'air.

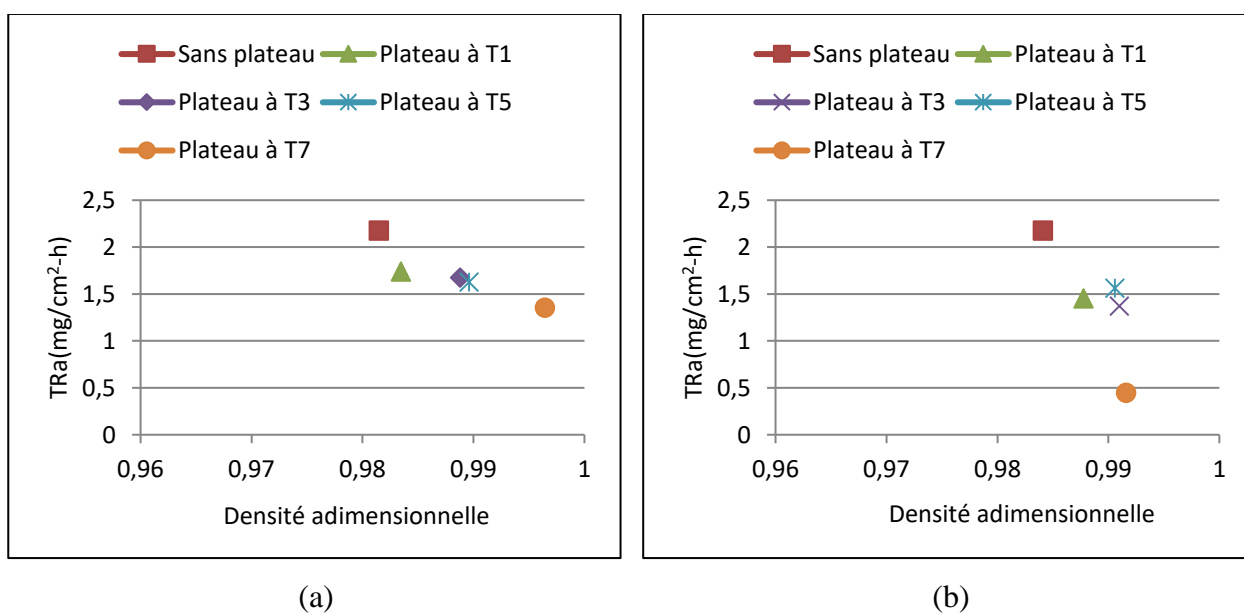


Figure 4-27 : La variation de la réactivité totale à l'air en fonction de la densité adimensionnelle pour différentes températures de plateau à t2 dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 1

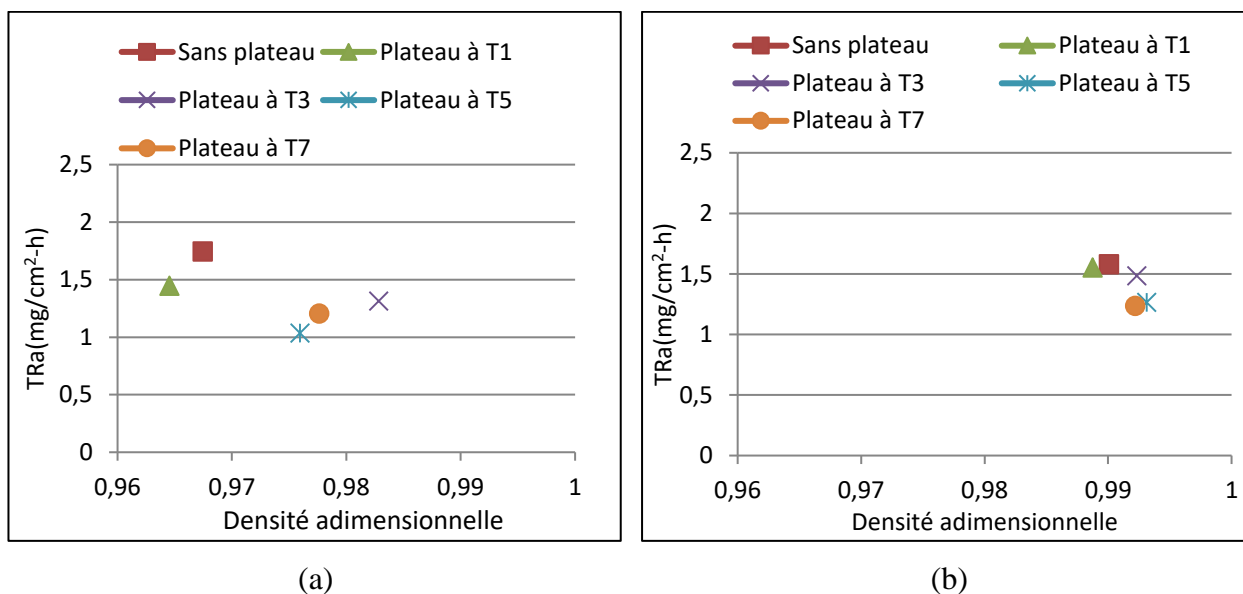


Figure 4-28 : La variation de la réactivité totale à l'air en fonction de la densité adimensionnelle pour différentes températures de plateau à t2 dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 2

Les figures 4-29 et 4-30 montrent l'effet de la température du palier sur la réactivité totale au  $\text{CO}_2$  pour les anodes 1 et 2.

La réactivité au  $\text{CO}_2$  des échantillons provenant de l'anode 1 ne semble pas être affectée par l'introduction du plateau. Tandis que pour les échantillons provenant de l'anode 2, nous notons que les plateaux à T7 et T5 permettent d'obtenir des échantillons avec une plus basse réactivité. La teneur en impuretés ainsi que l'homogénéité des anodes influencent considérablement la réactivité au  $\text{CO}_2$ . L'anode 1 contient plus de calcium et de sodium que l'anode 2. Ces deux derniers sont connus comme catalyseur de la réaction au  $\text{CO}_2$ .

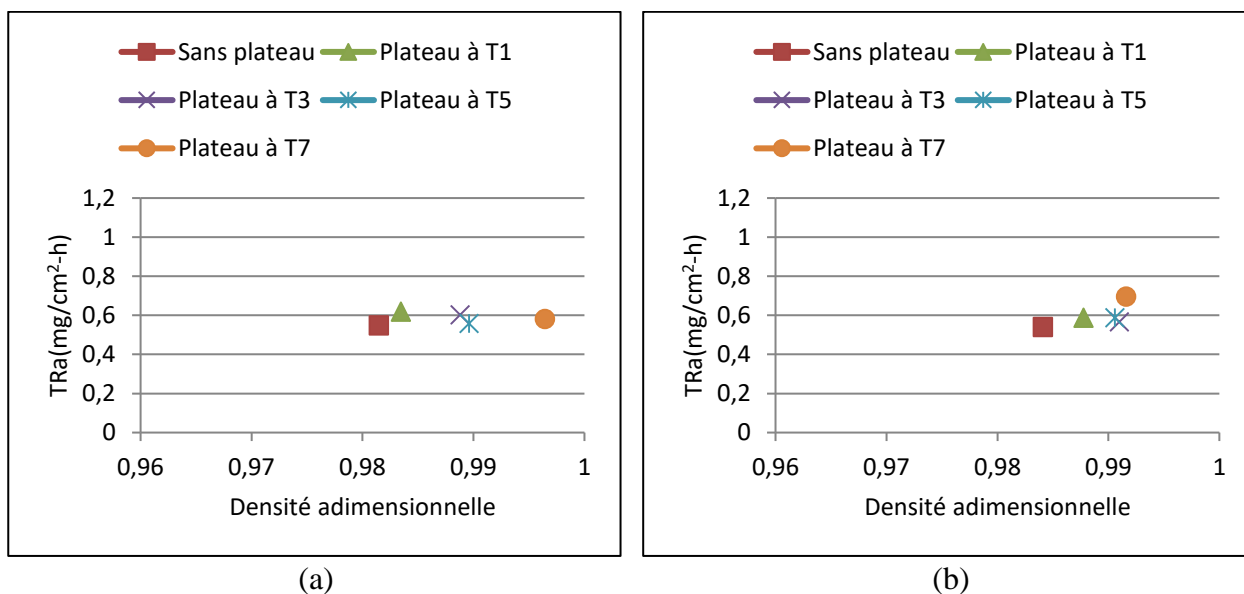


Figure 4-29 : La variation de la réactivité totale au  $\text{CO}_2$  en fonction de la densité adimensionnelle pour différentes températures de plateau à  $t_2$  dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 1

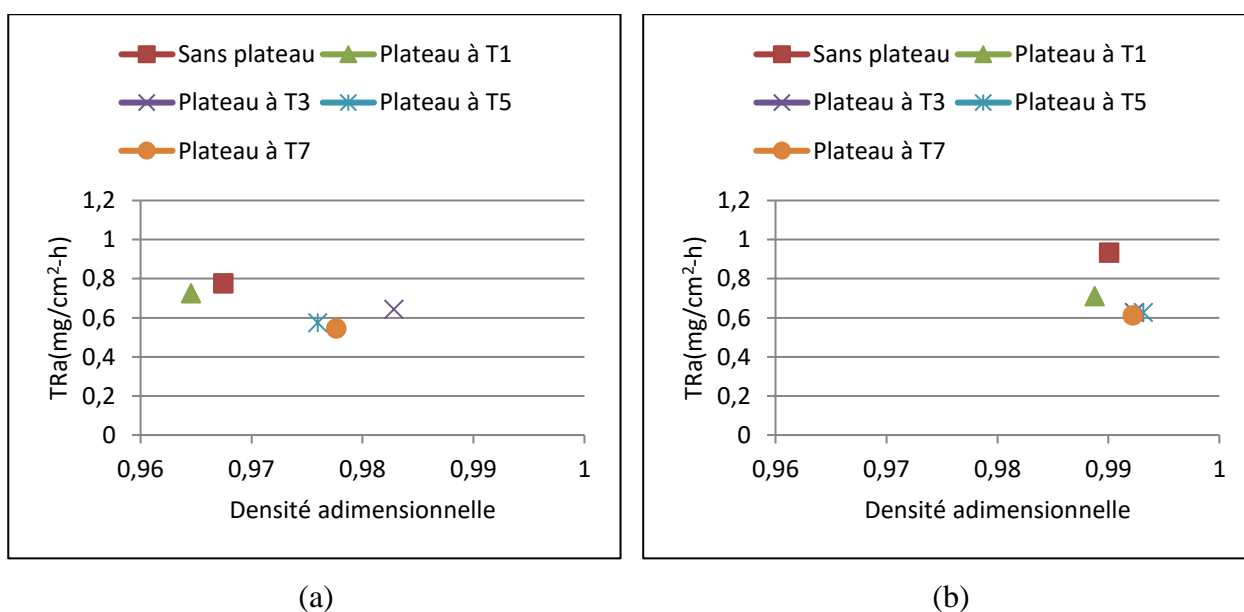


Figure 4-30 : La variation de la réactivité totale au  $\text{CO}_2$  en fonction de la densité adimensionnelle pour différentes températures de plateau à  $t_2$  dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 2

Les tableaux 4-23 et 4-24 récapitulent les résultats trouvés. Nous présentons dans ce dernier les températures des plateaux qui ont donné les meilleures densités et les meilleures résistivités.

Tableau 4-23 : Récapitulatif des résultats sur l'effet de l'introduction d'un temps de palier sur la réactivité à l'air.

	Sans plateau	Plateau à T1	Plateau à T3	Plateau à T5	Plateau à T7
Anode 1 – I					✓
Anode 1- S					✓
Anode 2- I				✓	
Anode 2- S				✓	✓

Tableau 4-24 : Récapitulatif des résultats sur l'effet de l'introduction d'un temps de palier sur la réactivité au CO<sub>2</sub>.

	Sans plateau	Plateau à T1	Plateau à T3	Plateau à T5	Plateau à T7
Anode 1 – I				✓	
Anode 1- S	✓				
Anode 2- I					✓
Anode 2- S			✓	✓	✓

D'après ces tableaux, l'introduction d'un plateau aux différentes températures améliore les propriétés des anodes cuites. D'une manière générale, l'introduction d'un temps de palier peut améliorer la réactivité à l'air et au CO<sub>2</sub>. Les températures les plus favorables sont T5 et T7.

#### 4.5.2.2 *Effet de la durée du palier à une température constante*

- T = T3

Dans cette partie, afin de voir l'effet de la durée de palier sur la réactivité à l'air et au CO<sub>2</sub>, des échantillons provenant de deux anodes 1 et 2 qui ont été cuits à un taux de

chauffage standard, mais en introduisant un palier à une température donnée  $T_3$  avec  $200^{\circ}\text{C} < T_3 < 600^{\circ}\text{C}$  et en variant la durée ( $t_2$  et  $t_3$ ), avec  $t_2 = t_1 + 1$  heure et  $t_3 = t_2 + 1$  heure.

Les tests de réactivité ont ensuite eu lieu et les valeurs obtenues ont été comparées à celles trouvées sans plateau, ce qui veut dire qu'aucun plateau n'était présent lorsque les échantillons ont été cuits.

Les figures 4-31 et 4-32 montrent la variation de la réactivité totale à l'air en fonction de la durée du palier dans les parties inférieures et supérieures des anodes 1 et 2 à  $T = T_3$ .

Pour l'anode 1, l'introduction d'un palier à  $T_3$  de durée  $t_2$  réduit la réactivité à l'air. Pour la partie inférieure de l'anode 2, c'est le plateau de durée  $t_3$  qui donne les meilleurs résultats tandis que pour la partie supérieure de cette anode, la réactivité à l'air a peu changé. Dans la majorité des cas, la réactivité à l'air suit la densité des échantillons. Plus l'anode est dense plus elle est résistante aux attaques à l'air, par contre ceci n'est pas le cas pour l'échantillon provenant de la partie supérieure de l'anode 1 et ceci peut être dû à la présence des impuretés qui peuvent augmenter la réactivité de l'échantillon.

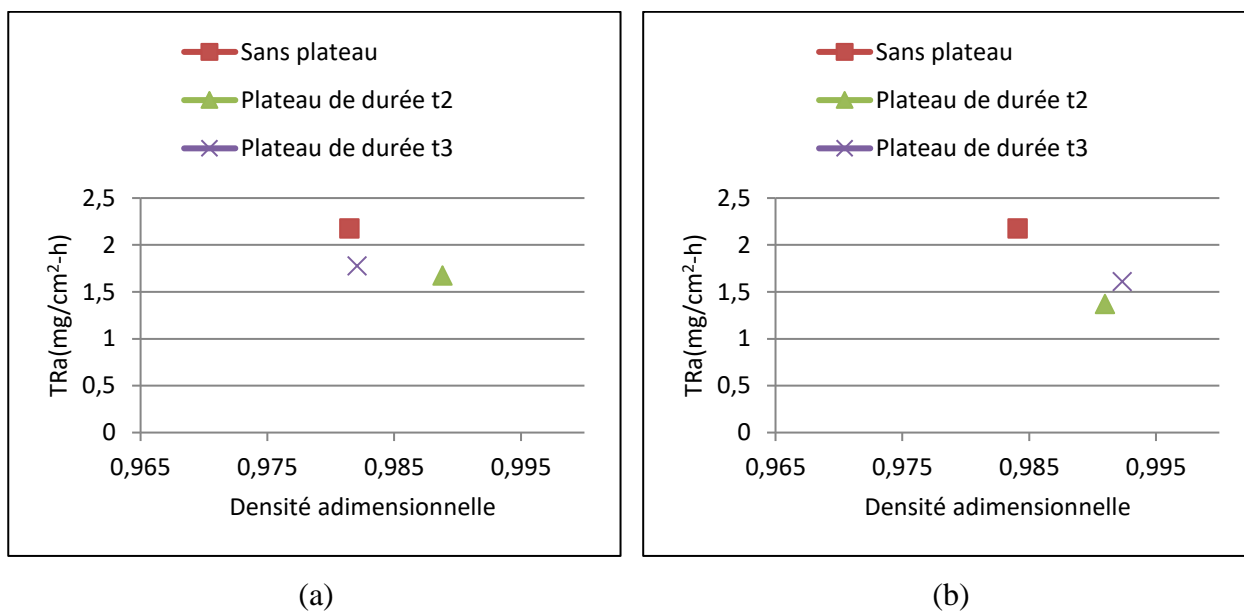


Figure 4-31 : La variation de la réactivité totale à l'air en fonction de la densité adimensionnelle pour différentes durées du palier à T3 dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 1.

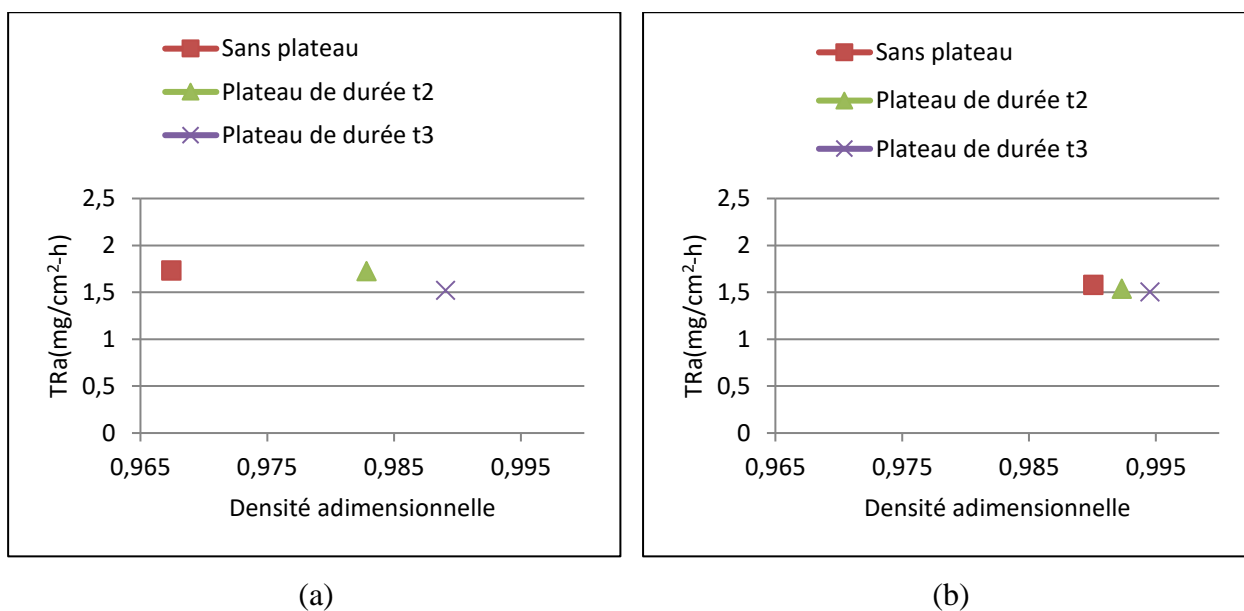


Figure 4-32 : La variation de la réactivité totale à l'air en fonction de la densité adimensionnelle pour différentes durées du palier à T3 dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 2.

Les figures 4-33 et 4-34 montrent l'effet de la durée du palier sur la réactivité au  $\text{CO}_2$  pour les anodes 1 et 2.

Pour l'anode 1 la réactivité au  $\text{CO}_2$  est restée presque constante. Nous notons une légère amélioration à  $t=t_3$  dans la partie supérieure de l'anode 1. Par contre pour l'anode 2, et ce, pour la partie inférieure et supérieure, c'est le plateau de durée  $t_2$  qui donne des échantillons moins réactifs au  $\text{CO}_2$ . Encore une fois, nous observons l'effet de présence d'impuretés sur la réactivité, les échantillons provenant des anodes industrielles présentent beaucoup de non homogénéité et ceci affecte leurs propriétés.

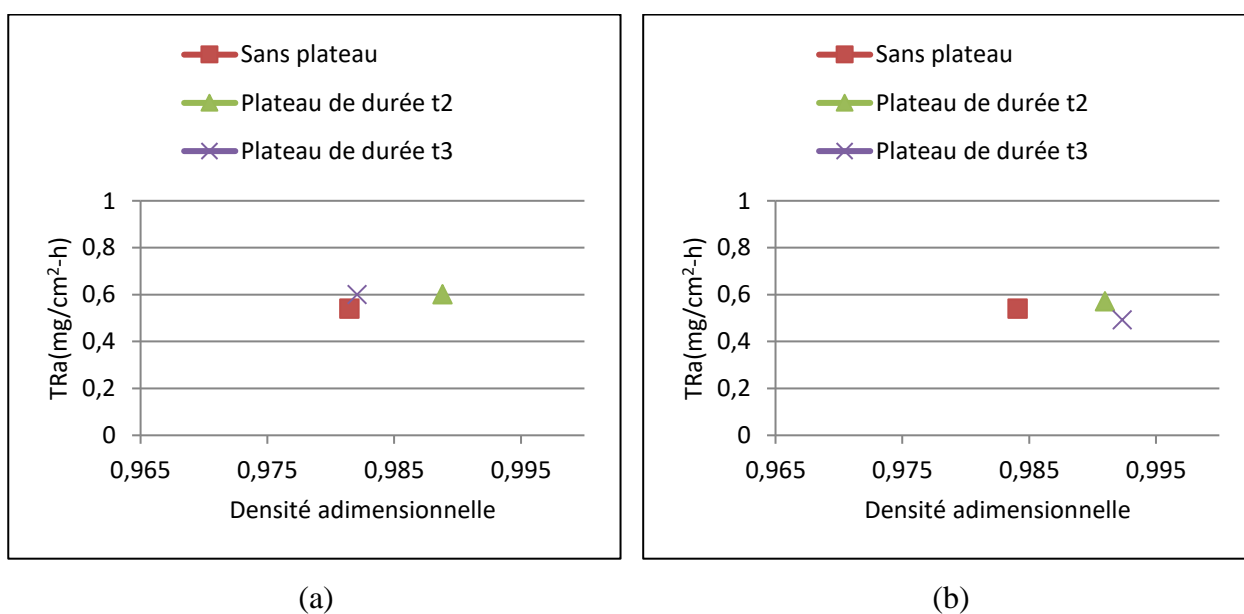


Figure 4-33 : La variation de la réactivité totale au  $\text{CO}_2$  en fonction de la densité adimensionnelle pour différentes durées du palier à T3 dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 1.



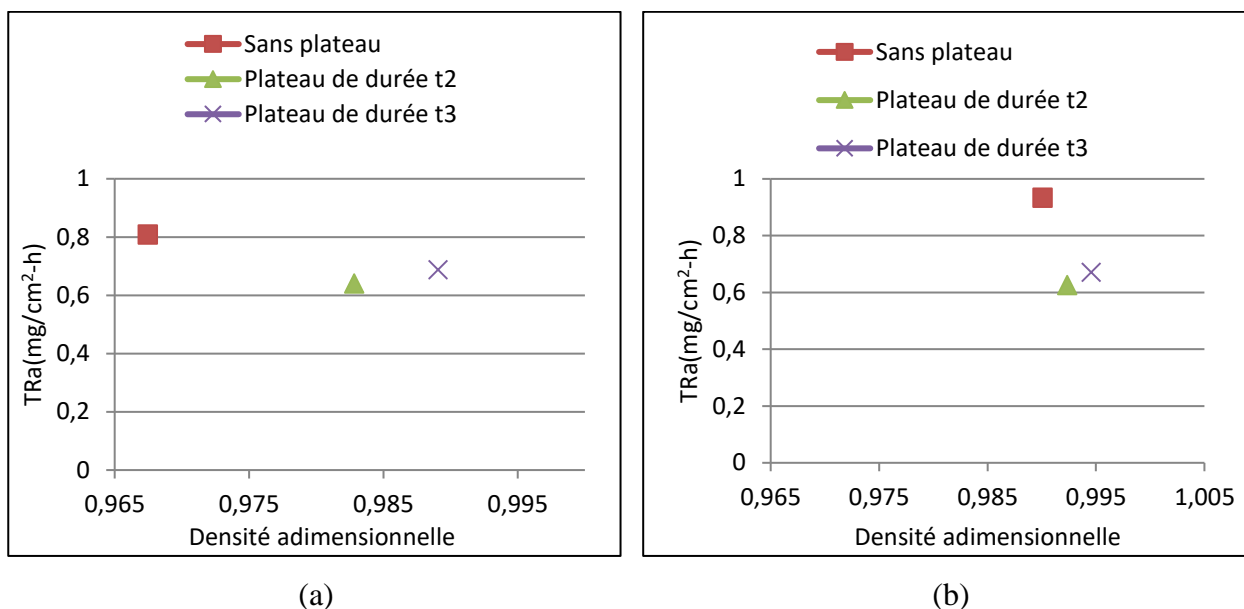


Figure 4-34 : La variation de la réactivité totale au  $\text{CO}_2$  en fonction de la densité adimensionnelle pour différentes durées du palier à T3 dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 2.

- T = T5

Pareillement, afin de voir l'effet de la durée de palier sur la réactivité à l'air et au  $\text{CO}_2$ , les mêmes tests ont été fait, mais en introduisant un palier à une température donnée T5 avec  $200^\circ\text{C} < T3 < T5 < 600^\circ\text{C}$  et en variant la durée (t1, t2 et t3). Les valeurs obtenues ont été comparées à celles trouvés sans plateau.

Les figures 4-35 et 4-36 montrent la variation de la réactivité totale à l'air en fonction des densités adimensionnelles pour différentes durées du palier dans les parties inférieures et supérieures des anodes 1 et 2.

Pour l'anode 1, et ce pour la partie inférieure et supérieure, l'introduction d'un plateau permet d'obtenir les meilleurs résultats, malgré la différence entre les valeurs de GAD des différents échantillons, les réactivités totales à l'air sont très proches ces

échantillons doivent présenter plus d'impuretés qui ont influencé la réactivité des échantillons.

Pour la partie inférieure de l'anode 2, c'est les durées t2 et t3 qui donnent les basses réactivités. Pour la partie supérieure de l'anode 2, la réactivité à l'air des différents échantillons est presque la même, l'effet de l'introduction d'un plateau à T=T5 à différentes durées est minime.

Les différences des réactivités entre les deux anodes sont dues aux différences de matières premières présentées au chapitre 3.

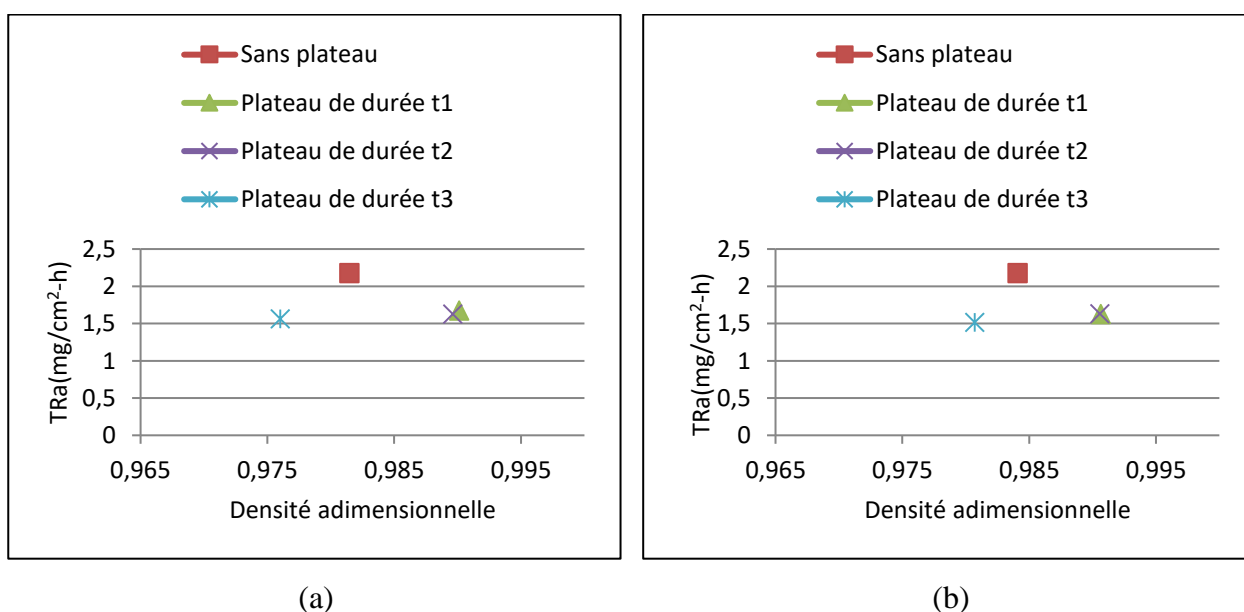


Figure 4-35 : La variation de la réactivité totale à l'air en fonction de la densité adimensionnelle pour différentes durées du palier à T5 dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 1.

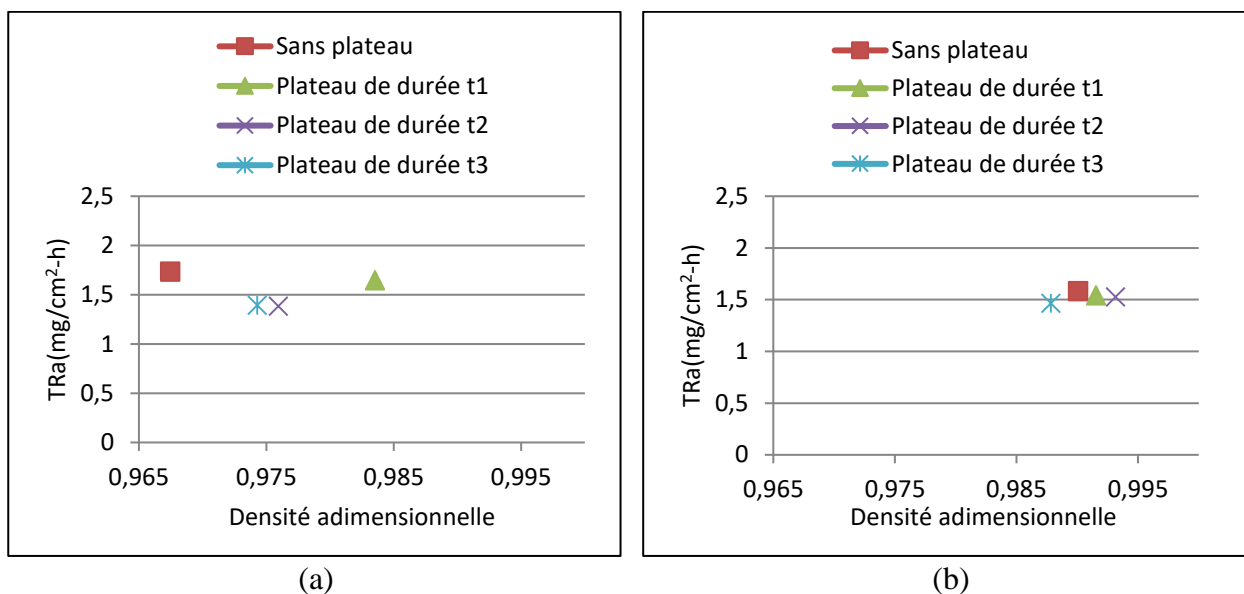


Figure 4-36 : La variation de la réactivité totale à l'air en fonction de la densité adimensionnelle pour différentes durées du palier à T5 dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 2.

Les figures 4-37 et 4-38 montrent l'effet de la température du palier sur la réactivité au CO<sub>2</sub> en fonction des densités adimensionnelles pour les anodes 1 et 2.

Les échantillons provenant de l'anode 1 ne montrent pas une amélioration dans la réactivité au CO<sub>2</sub> en introduisant un palier. Même si l'introduction d'un palier améliore dans la majorité des cas la densité adimensionnelle, la réactivité à l'air ne suit pas forcément les mêmes tendances ceci pourrait être due à la nature non homogène des matières premières utilisées lors de la fabrication des anodes industrielles et la possibilité d'avoir des défauts localisés. Pour les échantillons provenant de l'anode 2, nous notons que le plateau de durée t2 pour la partie inférieure et t3 pour la partie supérieure permet d'obtenir des échantillons moins réactifs que celles obtenus avec les autres plateaux.

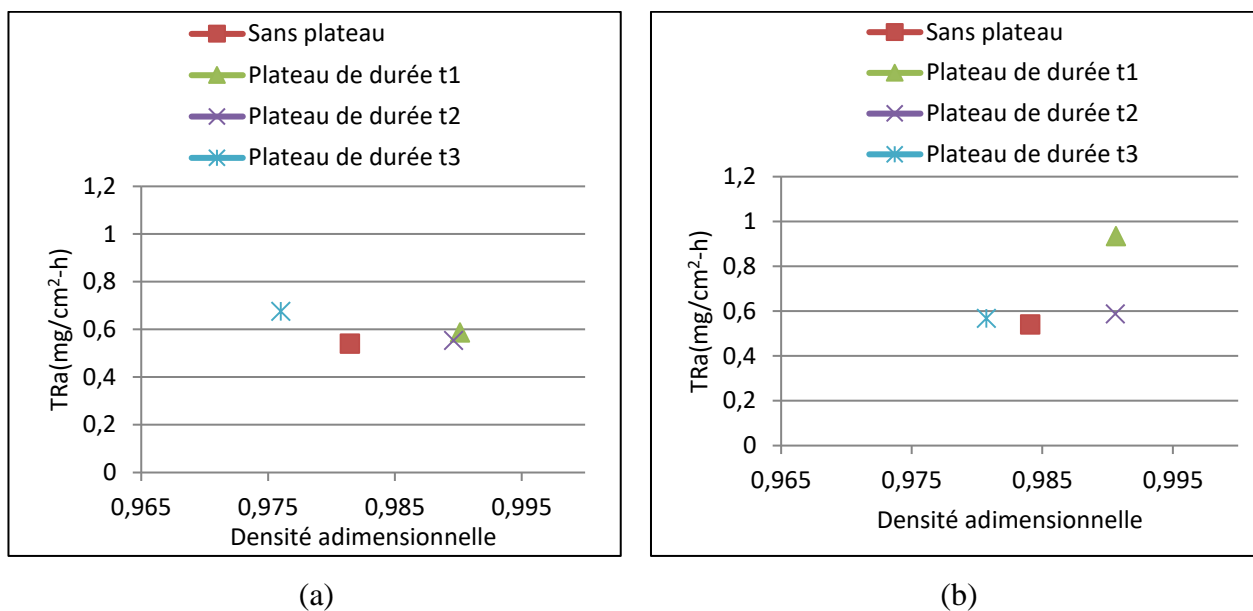


Figure 4-37 : La variation de la réactivité totale au CO<sub>2</sub> en fonction de la densité adimensionnelle pour différentes durées du palier à T5 dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 1.

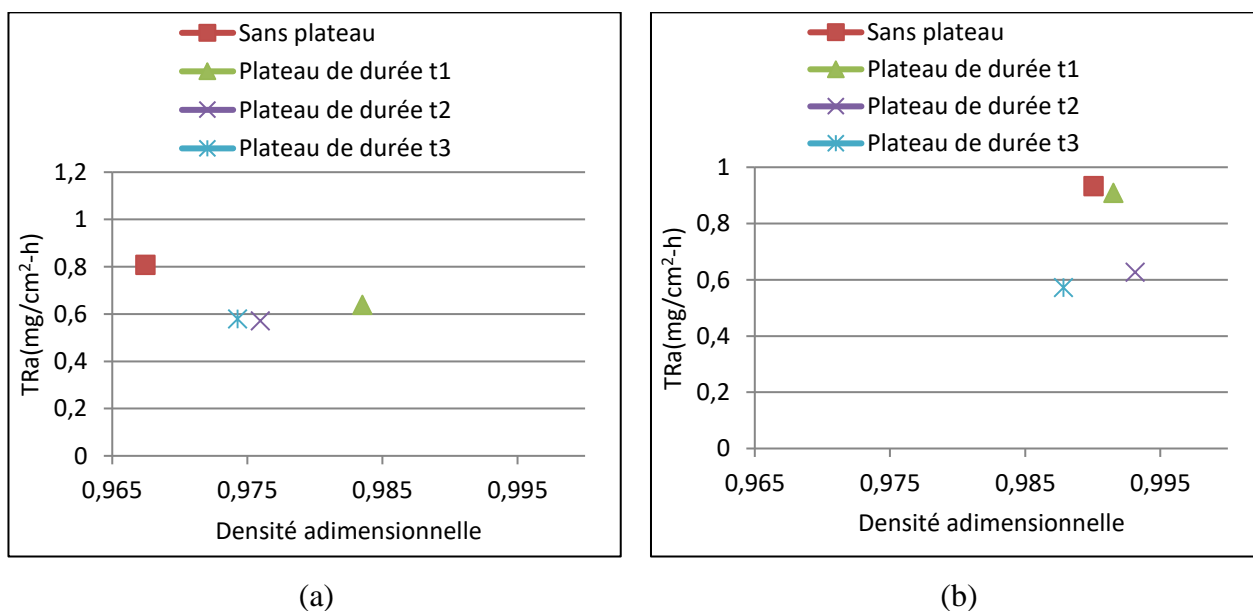


Figure 4-38 : La variation de la réactivité totale au CO<sub>2</sub> en fonction de la densité adimensionnelle pour différentes durées du palier à T5 dans la partie (a) inférieure et (b) supérieure de l'anode 2.

Les tableaux 4-25 et 4-26 récapitulent les résultats trouvés pour le plateau à  $T=T_3$ . Nous présentons dans ce dernier les durées des plateaux qui ont donné les meilleures réactivités à l'air et au  $\text{CO}_2$ . Pour  $T=T_3$ , c'est le plateau de durée égale à  $t_2$  qui permet de donner les anodes les plus denses et les moins résistantes.

Tableau 4-25 : Récapitulatif des résultats sur l'effet de l'introduction d'un temps de palier à  $T_3$  sur la réactivité totale à l'air

	Sans plateau	Plateau de durée $t_2$	Plateau de durée $t_3$
Anode 1- I		✓	
Anode 1- S		✓	
Anode 2- I			✓
Anode 2- S		✓	

Tableau 4-26 : Récapitulatif des résultats sur l'effet de l'introduction d'un temps de palier à  $T_3$  sur la réactivité totale au  $\text{CO}_2$

	Sans plateau	Plateau de durée $t_2$	Plateau de durée $t_3$
Anode 1- I	✓		
Anode 1- S			✓
Anode 2- I		✓	
Anode 2- S		✓	

Les tableaux 4-27 et 4-28 récapitulent les résultats trouvés pour le plateau à  $T=T_5$ . Nous présentons dans ce dernier les durées des plateaux qui ont donné les meilleures réactivités à l'air et au  $\text{CO}_2$ . Pour  $T=T_5$ , c'est les plateaux de durées égales à  $t_2$  et  $t_3$  qui permettent de donner les anodes les moins réactives.

Tableau 4-27 : Récapitulatif des résultats sur l'effet de l'introduction d'un temps de palier à T5 sur la réactivité totale à l'air

	Sans plateau	Plateau de durée t1	Plateau de durée t2	Plateau de durée t3
Anode 1- I				✓
Anode 1- S				✓
Anode 2- I			✓	
Anode 2- S				✓

Tableau 4-28 : Récapitulatif des résultats sur l'effet de l'introduction d'un temps de palier à T5 sur la réactivité totale au CO<sub>2</sub>

	Sans plateau	Plateau de durée t1	Plateau de durée t2	Plateau de durée t3
Anode 1- I			✓	
Anode 1- S	✓			
Anode 2- I			✓	✓
Anode 2- S				✓

#### 4.6 LA COMPAGNE DE MESURE RÉALISÉE À L'USINE

Nous avons fait l'analyse de la chimie et de la perméabilité de 32 anodes industrielles. Ces anodes ont été préparées avec différentes formulations, différentes matières premières, différents conditions du vibrocompaction et différents positions dans le four. Les résultats trouvés sont présentés ci-après.

##### 4.6.1 Effet des paramètres de formation et de cuisson sur la perméabilité

Nous rappelons que les valeurs de perméabilité adimensionnelle présentées à l'équation 3-17. La figure 4-39 montre la variation de la perméabilité des différentes anodes étudiées. Les différentes caractéristiques de ces échantillons ont été mentionnées dans la partie 3.4.

Pour une meilleure investigation des différents paramètres tels que la matière première, le temps de vibrocompaction et la pression du ballon, nous allons analyser les anodes deux à deux.

L'anode 18 représente un temps de vibrocompaction bas, sa température finale de cuisson était plus haute que celle de l'anode 27, la matière première en termes de coke et de brai était différente par contre la granulométrie était semblable à celle de l'anode 27 et la pression du ballon utilisée lors de sa fabrication était plus basse. La perméabilité de l'anode 18 est plus élevée que celle de l'anode 27. Un temps de vibrocompaction bas ainsi qu'une moyenne pression de ballon pourrait augmenter la perméabilité à cause d'un remplissage moins important ce qui engendre plus de pores. La température finale de cuisson pourrait aussi augmenter la perméabilité.

Les deux anodes 28 et 32 ont deux matières premières initiales différentes mais présentent la même granulométrie et le même temps de vibrocompaction. Cette différence dans les matières premières pourrait être la raison de l'écart entre les deux anodes. D'un côté, la forme du coke pourrait influencer le remplissage et donc la présence des pores, d'un autre côté, les propriétés du brai touchent à la densité des anodes puisque ce dernier peut influencer la dévolatilisation. Dans ce cas-ici, nous remarquons aussi l'augmentation de la température finale de cuisson ne fait pas augmenter la perméabilité. Dans la littérature [29] nous avons trouvé que lorsque nous augmentons la température maximale de cuisson, la perméabilité augmente, nous avons observé cette tendance dans le cas des anodes 18 et 27. Dans le cas des anodes 28 et 32 nous n'observons pas cette tendance.

Les anodes 27 et 28 ont toutes les deux subies la même température finale de cuisson, elles présentent toutes les deux la même composition initiale, pourtant les

perméabilités des deux anodes sont différentes ceci peut être due à la nature non homogène des matières premières des anodes industrielles aussi ça pourrait être une influence des défauts localisés que nous pouvons avoir quand nous travaillons avec des anodes industrielles.

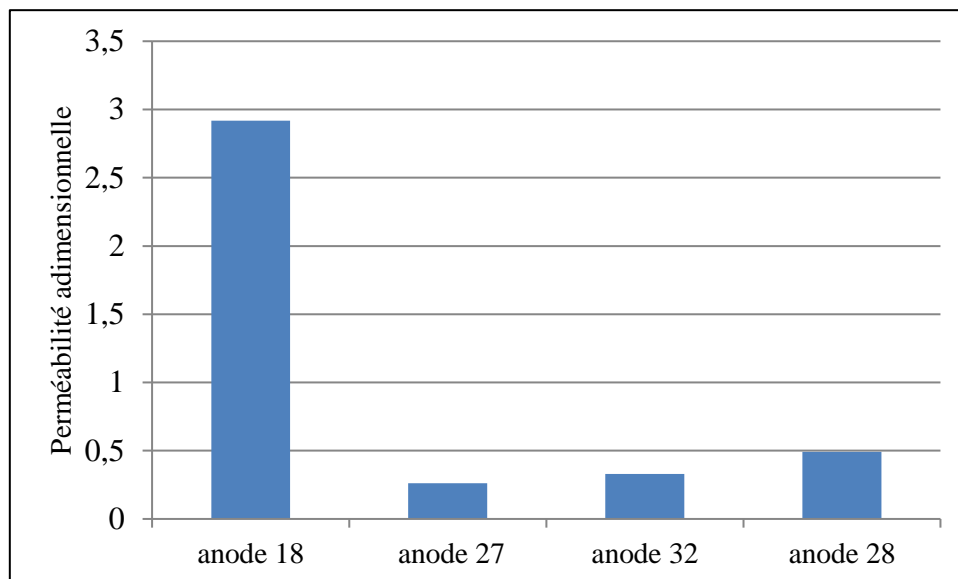


Figure 4-39 : La variation de perméabilité adimensionnelle des différentes anodes.

D'une manière générale, les différences en termes de perméabilité entre les différentes anodes étaient plus importantes lorsque le temps de vibrocompaction était plus bas. De ce fait, le temps de vibrocompaction peut être un facteur important qui peut affecter la perméabilité des anodes.



#### 4.6.2 Effet des paramètres de formation et de cuisson sur la chimie

Dans ce qui suit, les valeurs présentées de chimie des différents composants d'anode sont des valeurs adimensionnelles, la teneur d'un composant est calculée selon l'équation (3-17).

Les différences entre les anodes sont présentées au tableau 3-10. Il est difficile de trouver une relation directe entre la chimie des différentes anodes et les différents paramètres présentés dans le chapitre. Pour ce, afin de voir l'effet de différents paramètres sur la teneur en impuretés différentes approches ont été étudiées.

Sur la base des essais, les anodes ont été regroupées en trois catégories telles qu'il est montré dans le tableau 4-17. Nous avons observé que le temps de vibrocompaction n'a montré aucune influence sur la chimie des anodes. Nous avons peu de donnée, de ce fait, toutes les analyses se font sur la base des tendances observées. Cela pourrait ne pas être la tendance généralisée. Les figures 4-40, 4-41, 4-42, 4-43 et 4-44 représentent les teneurs adimensionnelles en soufre, vanadium, sodium, nickel et fer dans les différents groupes.

Tableau 4-29 : Les différences entre les trois groupes d'anodes.

		Groupe 1	Groupe 2	Groupe 3
Coke	C1*-C2*	✓		
	C2		✓	✓
% Coke frais	B**	✓		✓
	H**		✓	
% Rejets	B	✓	✓	
	H			✓
% Mégots	B		✓	
	H	✓		✓
% Grosses particules	B	✓		✓
	H		✓	
% Moyennes particules	B		✓	✓
	H	✓		
% Fines particules	B	✓	✓	
	H			✓

\*Coke: C1 (coke 1), C2 (coke2); \*\* B (coke “bas soufre”), H (coke “haut soufre”)

La figure 4-40 montre que le groupe 1 présente une teneur en soufre plus importante que les groupes 2 et 3. Le facteur qui pourrait influencer cette teneur doit être le type de coke. En effet, le groupe 1 a été fabriqué avec un mélange de coke 1 et coke 2 tandis que les groupes 2 et 3 ont été fabriqués à partir du coke 2 seulement. Le coke 1 pourrait être responsable de la teneur en soufre présente dans les anodes du groupe 1.

La figure 4-41 montre que la variation de la teneur adimensionnelle de vanadium dans les trois groupes d'anodes. Tel que nous pouvons voir, c'est le groupe 2 qui possède la teneur la plus élevée. Ceci peut être dû au haut pourcentage de coke frais présent dans les anodes de ce groupe contrairement à celui présent dans les anodes du groupe 2 et 3 qui est bas.

La figure 4-42 montre que la variation de la teneur adimensionnelle de sodium dans les trois groupes d'anodes. Les anodes du groupe 1 et 3 présentent une teneur en sodium plus importante que celle du groupe 2. C'est deux groupes d'anodes ont été fabriqués avec

un pourcentage de mégots plus haut que celui du groupe 2. Ce pourcentage peut être responsable de la teneur plus importante de sodium.

La figure 4-43 montre que la variation de la teneur adimensionnelle de nickel dans les trois groupes d'anodes. Pareil que le sodium, les anodes du groupe 1 et 3 présentent une teneur en nickel plus importante que celle du groupe 2. C'est deux groupes d'anodes ont été fabriqués avec un pourcentage de mégots plus haut que celui du groupe 2. Encore une fois, ce pourcentage peut être responsable de la teneur de Nickel.

La dernière figure (figure 4-44) présente la variation de la teneur adimensionnelle de fer dans les trois groupes. C'est le troisième groupe qui présente la teneur la plus haute en fer, ce dernier a été préparé avec un pourcentage de particules fines plus grand. Le broyage des particules fines peut-être la raison de présence de fer dans les anodes.

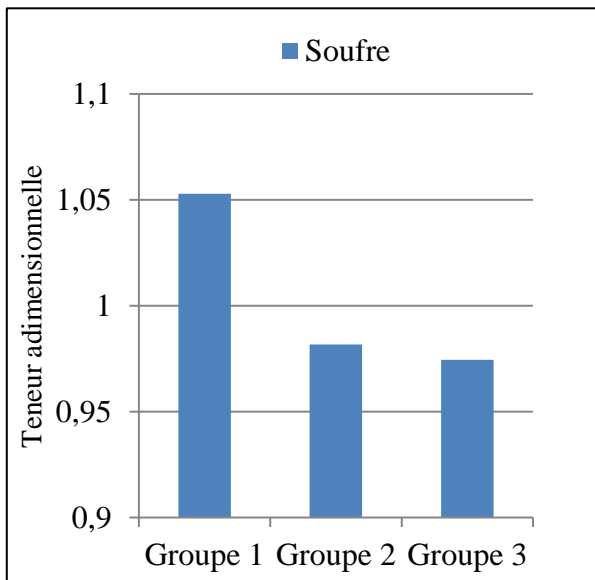


Figure 4-40 : La variation de la teneur adimensionnelle de soufre dans les trois groupes d'anodes.

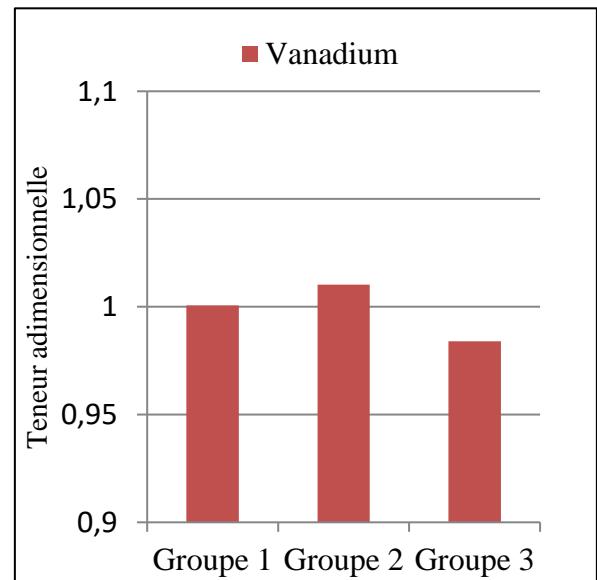


Figure 4-41 : La variation de la teneur adimensionnelle de vanadium dans les trois groupes d'anodes.

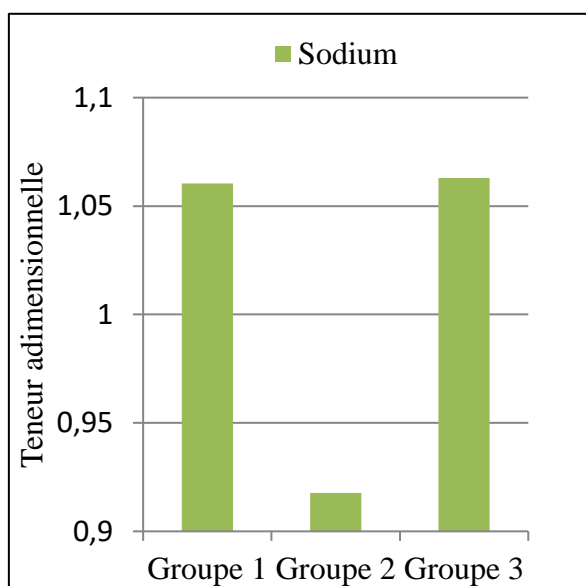


Figure 4-42 : La variation de la teneur adimensionnelle de sodium dans les trois groupes d'anodes.

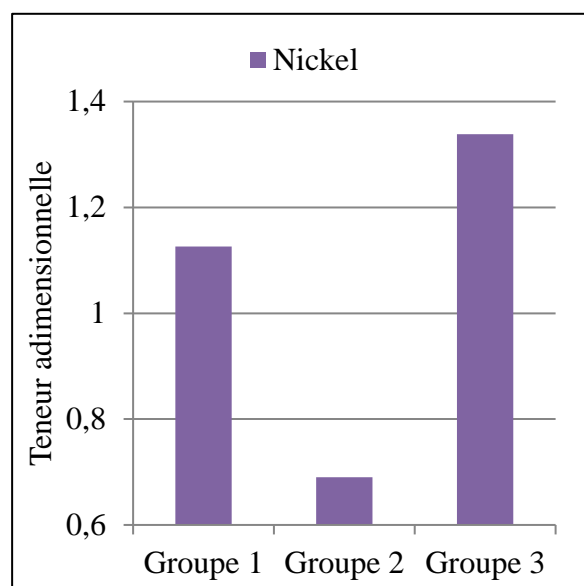


Figure 4-43 : La variation de la teneur adimensionnelle de nickel dans les trois groupes d'anodes.

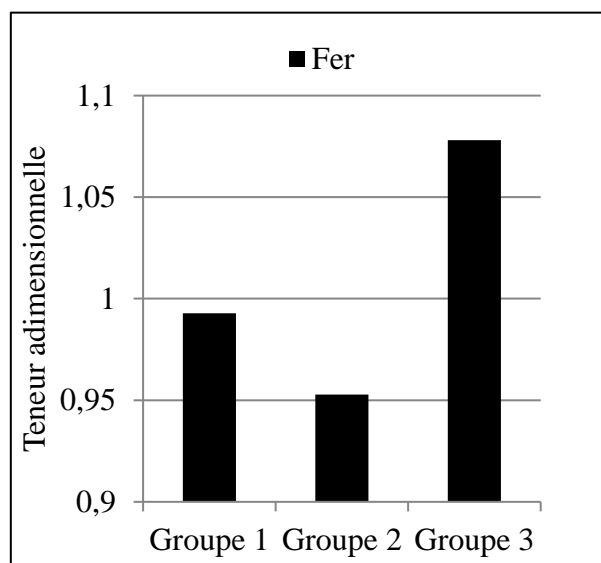


Figure 4-44 : La variation de la teneur adimensionnelle de fer dans les trois groupes d'anodes.

#### 4.7 CONCLUSIONS

Dans cette partie du travail, nous avons testé la cuisson à différents taux de chauffage (bas, standard et élevé) et en introduisant un temps de palier qui correspond à la libération des volatiles à différentes températures et de durées différentes, et nous avons constaté que, pour la majorité des cas, l'ajout d'un plateau améliore les propriétés des anodes cuites à des températures égales à T5 et T7 et de durée entre t2 et t3. Les échantillons provenant de deux anodes industrielles différentes présentent une non homogénéité due à la différence de matières premières utilisées, les conditions de fabrication, et ce qui a rendu difficile l'étude de l'impact de chaque paramètre individuellement. Pour cette raison, nous avons utilisé la méthode « réseau de neurones artificiels ». Le RNA et les données expérimentales donnent des températures de plateau similaires.

Nous avons étudié l'effet des matières premières et des conditions de vibrocompaction sur la variation de la perméabilité et de la chimie des différentes anodes. Nous avons trouvé que pour le temps de vibrocompaction bas ainsi qu'une pression basse du ballon pourraient augmenter la perméabilité des anodes aussi les matières premières utilisées pouvait affecter cette dernière. L'effet de la température finale de cuisson sur la perméabilité a été trouvé minime dans ce cas présent. Pour la chimie, les matières premières influencent la teneur des différents composants chimique, par exemple un certain type de coke pourrait influencer la teneur en soufre présent dans les anodes. Un pourcentage haut de coke frais pourrait augmenter la teneur en vanadium, les mégots peuvent être responsables à la présence de sodium et du nickel. Le broyage des particules fines peuvent augmenter la teneur en fer.

## Chapitre 5

### CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

#### 5.1 CONCLUSIONS

La présente étude porte son intérêt sur le processus de cuisson des anodes en carbones, ce dernier est physico-chimique complexe qui implique l'expansion du brai, la libération de substances volatiles de liant, la cokéfaction, la réorientation de cristallin (pré-graphitisation) et dans certains cas, la désulfuration.

Le procédé de cuisson est souvent décrit par le taux de chauffage, la température de cuisson (maximale) ainsi que le temps de maintien ; sa réussite se traduit par une haute densité et donc une basse perméabilité, une basse porosité, une basse résistivité électrique et une basse réactivité à l'air et au CO<sub>2</sub>.

Plusieurs travaux et recherches aient souligné l'importance de la réaction de la carbonisation ainsi que la libération de la plupart des volatiles lors de la cuisson. Cependant, peu d'études ont indiqué l'intérêt de réduire le chauffage à cette plage de température.

En première partie, nous avons testé la cuisson à différents taux de chauffage (bas, standard et élevé) et en introduisant un temps de palier qui correspond à la libération des volatiles à différentes températures et de durées différentes. Les résultats principaux obtenus durant cette étude sont énumérés dans les points suivants :

1. Généralement, la diminution du taux de chauffage ainsi que l'introduction d'un plateau améliorent la qualité des anodes en carbone et ce, en termes de densité, de résistivité électrique et de réactivité à l'air et au CO<sub>2</sub>. Toutefois, nous avons

aussi trouvé que la composition initiale des anodes pourrait influencer son comportement lors de la cuisson. En effet, nous avons observé une différence de comportement dans les échantillons étudiées dont la seule différence est leurs provenances soit l'anode (anode 1 ou 2) ou bien même la position dans l'anode (inférieure ou supérieure).

2. Le modèle de RNA élaboré permet une meilleure compréhension de l'effet de l'introduction d'un plateau ; il confirme nos résultats expérimentaux. Le RNA et les données expérimentales donnent des températures de plateau similaires

La deuxième partie du travail portait sur l'effet des matières premières et des conditions de vibrocompaction sur la variation de la perméabilité et de la chimie des différentes anodes. Les résultats trouvés sont ci-dessous :

1. Le temps de vibrocompaction, la pression de ballon ainsi que les matières premières peuvent influencer la perméabilité des anodes.
2. Pour la chimie : les matières premières, le type de coke, le pourcentage de ce dernier ainsi que les mégots jouent un rôle important dans la chimie des anodes.

## 5.2 RECOMMANDATIONS

Afin de simplifier le travail et gagner du temps, ce travail a été élaboré en utilisant des anodes industrielles, lors de la caractérisation des échantillons, nous avons trouvé que ces dernières sont non homogènes, trouver des échantillons avec des densités ainsi que des résistivités électriques proches était difficile, voire impossible; travailler avec des anodes de laboratoires, qui souvent sont beaucoup plus homogènes que les anodes industrielles pourrait être une belle opportunité pour éliminer l'effet des matières premières permettant

ainsi une meilleure compréhension de l'effet du plateau sur les propriétés des anodes en carbone.

En raison des contraintes de temps et la durée des expériences (six jours par expérience), il n'était pas possible de réaliser le nombre d'expérience souhaité, d'une façon générale, nous avons trouvé que l'introduction d'un plateau améliore la qualité des anodes cuites en termes de densité, de résistivité et de réactivité à l'air et au CO<sub>2</sub>, investiguer plus dans cette direction pourraient être une bonne piste pour améliorer les propriétés des anodes cuites.

Bien qu'un modèle RNA efficace ait été développé qui nous a permis de prédire les valeurs de BADs et de BARs et confirmer les tendances que nous avons trouvé avec l'étude expérimentale, plusieurs améliorations peuvent être apportées à celui-ci :

- Augmenter le nombre de données utilisées pour la phase d'entraînement du réseau;
- Le modèle élaboré est pour une valeur de GAD fixe, travailler sur un modèle pour une valeur de GAD variable pourrait être avantageux surtout qu'en milieu industriel, on ne peut pas contrôler la GAD.
- Optimiser les paramètres du modèle RNA tels que le nombre de couches cachées, nombre de neurones par couches ainsi que les critères de performances.

Ce serait intéressant d'étudier la corrélation entre l'introduction du plateau et la quantité de volatiles libérés ; ceci permettra l'amélioration des coûts énergétiques dans le processus de cuisson.

La formulation de la recette peut être étudiée davantage pour l'amélioration les propriétés d'anode en faisant varier la composition du granulat sec ainsi que le brai.



Comme nous avons pu le constater, une différence dans les matières premières peut influencer le comportement de l'anode lors de la cuisson.

## RÉFÉRENCES

- [1] F. Keller and S. Oderbolz, "Process Controlled Operation of Baking Furnaces," *Light Metals*, pp. 1107-1123, 1985.
- [2] Available: <http://recycling.world-aluminium.org/fr/reperes/developpement-durable.html>
- [3] A. Charette, Y. S. Kocaefe, and D. Kocaefe, "Le Carbone Dans L'industrie de L'aluminium," *Les presses de l'aluminium*, 2012.
- [4] M. Lustenberger, "Heat treatment of carbon anodes for the aluminum industry," *Swiss Federal Institute of Technology, Zurich*, 2004.
- [5] F. Keller, P. O. Sulger, M. W. Meier, D. S. Severo, and V. Gusberti, "Specific Energy Consumption in Anode Bake Furnaces," *Essential Readings in Light Metals: Electrode Technology for Aluminum Production*, Volume 4, pp. 408-413, 2013.
- [6] Y. Xie, "Correlation Between Anode Manufacturing Process and Anode Reactivity for CHALCO Plant in Guizhou, China," *mémoire de maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi*, 2012.
- [7] Rio Tinto Alcan. Procédé de fabrication des anodes, Projet de construction de l'usine AP50 du complexe Jonquière à Saguenay par Rio Tinto Alcan inc. . Available: [http://www.bape.gouv.qc.ca/sections/mandats/ap50\\_rio\\_tinto\\_alcan/documents/DA4.pdf](http://www.bape.gouv.qc.ca/sections/mandats/ap50_rio_tinto_alcan/documents/DA4.pdf)
- [8] B. D. A. P. DU QUÉBEC, "Projet d'usine de calcination de coke et d'unité de valorisation d'énergie par Alcan Aluminium ltée à Beauport, rapport d'enquête et d'audience publique# 138," *Québec*, avril, 2000.
- [9] E. Heintz, "The characterization of petroleum coke," *Carbon*, Volume 34, pp. 699-709, 1996.
- [10] N. Akhmetov, Z. Galeeva, and Y. I. Denisenko, "Influence of cooling method on quality of heat-treated petroleum cokes," *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, Volume 14, pp. 869-872, 1978.
- [11] C. GOSSELIN, "Extraction de produits aromatiques des goudrons de houille," *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, Volume 5, pp. J5925. 1-J5925. 10, 2000.
- [12] J. d. S. Batista and B. I. d. Silveira, "Influence of the sodium content on the reactivity of carbon anodes," *Materials Research*, Volume 11, pp. 387-390, 2008.
- [13] S. M. Hume, *Influence of raw material properties: R&D Carbon*, 1999.
- [14] S. M. Hume, W. K. Fischer, R. C. Perruchoud, J. B. Metson, and R. T. Baker, "Influence of petroleum coke sulphur content on the sodium sensitivity of carbon anodes," *Light Metals*, pp. 535-535, 1993.

- [15] C.-L. Bergeron-Lagacé, "Réactivité de l'anode et désulfuration: effet du niveau de calcination du coke," mémoire de maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi, 2012.
- [16] S. Amrani, "Impact de la preparation des anodes crues et des conditions de cuisson sur la fissuration dans des anodes denses", thèse de doctorat, Université du Québec à Chicoutimi, 2015.
- [17] W. K. Flscher and R. C. Perruchoud, "Interdependence Between Properties of Anode Butts and Quality of Prebaked Anodes," Essential Readings in Light Metals: Electrode Technology for Aluminum Production, Volume 4, pp. 267-270, 2013.
- [18] D. W. Schmidt and R. C. Perruchoud, "Interdependence Between Properties of Anode Butts and cycled anode butts," Essential Readings in Light Metals: Electrode Technology for Aluminum Production, Volume 4, pp. 251-266, 1990.
- [19] N. Perreault, P. Cote, and E. Grondin, "Dust Control Technology for Anode Butt Recycling," Light Metals, pp. 615-618, 1997.
- [20] N. R. Turner, S. Works, and D. Lane, "Relative Contributions from The Binder and the Aggregates to Oxidation Impurity Levels in a Model Anode Binder Matrix," Light Metals, 2001.
- [21] J. Hurlen and T. Naterstad, "Recent developments in carbon baking technology," JOM, Volume 43, pp. 20-25, 1991.
- [22] M. Lustenberger, "The cooling of green anodes after paste compaction," Diploma thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 1998.
- [23] W. K. Fischer and M. W. Meier, "Advances in Anode Forming," Light Metals, pp. 541-546, 1999.
- [24] M. Jarry, "Élaboration des anodes précuites en carbone aggloméré pour l'industrie de l'aluminium," thèse de doctorat, Université de Grenoble-Alpes, 1977.
- [25] B. McEnaney, T. Mays, and H. Marsh, "Introduction to carbon science," ed. H. Marsh, Volume 154, 1989.
- [26] M. Lezzerini, F. Calderone, and I. Letizia, "Expansion of carbon bodies during baking measured in laboratory and industrial furnaces," High Temperatures. High Pressures, Volume 19, pp. 567-571, 1987.
- [27] H. Martirena, "Laboratory studies on mixing, forming and calcining carbon bodies," Light Metals, pp. 749-764, 1983.
- [28] R. Wallouch, H. Murty, and E. Heintz, "Pyrolysis of coal tar pitch binders," Carbon, Volume 10, pp. 729-735, 1972.
- [29] D. Kocaefe, Y. Xie, Y. Kocaefe, L. Wei, S. Zou, and A. Wu, "Thermogravimetric Study on Devolatilization Kinetics of Chinalco Anodes during Baking," Journal of Materials Science Research, Volume 2, p. 22, 2013.

- [30] M. Born, "Pyrolysis and behaviour in the baking of industrial carbons," *Fuel*, Volume 53, pp. 198-203, 1974.
- [31] R. Gray and H. Marsh, "Introduction to carbon science," ed: New York: Butterworth., 1989.
- [32] W. Boenigk and R. Wildforster, "Weight Loss of Green Anodes During the Baking Process," *Light Metals*, pp. 501-504, 1989.
- [33] R. Loison, P. Foch, and A. Boyer, *Coke: quality and production*: Elsevier, 2014.
- [34] R. Kandiyoti, A. Herod, and K. Bartle, "Solid fuels and heavy hydrocarbon liquids: thermal characterisation and analysis," Volume 51: Elsevier, 2006.
- [35] D. Belitskus, "Effects of petroleum coke calcination temperature and anode baking temperature on anode properties," *Tsvetnye Metally*, pp. 42-46, 1996.
- [36] F. M. Keller, U.; Knall, E., "Constructing and operating anode plants: What top management needs to know," *Arabab 1993, Le Caire, Egypte*, 1993.
- [37] D. Belitskus, "An evaluation of relative effects of coke, formulation, and baking factors on aluminum reduction cell anode performance," *Light Metals*, pp. 677-677, 1993.
- [38] S. Amrani, D. Kocaefe, Y. Kocaefe, B. Morais, and G. Blaney, "Effect of Heating Rate on the Crack Formation during Baking in Carbon Anodes Used in Aluminum Industry," *Light Metals*, pp. 1175-1180, 2014.
- [39] W. K. Fischer, F. Keller, R. C. Perruchoud, and S. Oderbolz, "Baking parameters and the resulting anode quality," *Essential Readings in Light Metals: Electrode Technology for Aluminum Production*, Volume 4, pp. 427-433, 1993.
- [40] "ASTM D5502-00(2015), Standard Test Method for Apparent Density by Physical Measurements of Manufactured Anode and Cathode Carbon Used by the Aluminum Industry," ed. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2015.
- [41] A. International, "ASTM D6120-97(2012), Standard Test Method for Electrical Resistivity of Anode and Cathode Carbon Material at Room Temperature," ed. West Conshohocken, PA., 2012.
- [42] A. International, "ASTM D6559-00A(2016)e1, Standard Test Method for Determination of Thermogravimetric (TGA) Air Reactivity of Baked Carbon Anodes and Cathode Blocks," ed. West Conshohocken, PA, 2016.
- [43] S. Hume, "Anode Reactivity: Influence of Raw Material Properties on the Reactivity of Carbon Anodes," *R&D Carbon Ltd*, 1999.
- [44] M. Aanvik, M. Sorlie, and H. Oye, "Reactivity and texture of cokes doped with aluminum compounds," *Light Metals*, pp. 555-561, 2000.
- [45] G. Houston, H. Øye, "Reactivity testing of anode carbon materials," *Essential Readings in Light Metals: Electrode Technology for Aluminum Production*, Volume 4, pp. 290-297, 1985.

- 
- [46] S. M. Hume, "Influence of raw material properties on the reactivity of carbon anodes used in the electrolytic production of aluminium," Aluminium-Verlag, 1993.
- [47] S. M. Hume, W. Fischer, R. Perruchoud, and B. J. Welch, "A model for petroleum coke reactivity," *Light Metals*, pp. 525-531, 1993.
- [48] A. International, "ASTM D6558-00A(2015)e1, Standard Test Method for Determination of TGA CO<sub>2</sub> Reactivity of Baked Carbon Anodes and Cathode Blocks," ed. West Conshohocken, PA, 2015.
- [49] A. Tabereaux, N. Richards, and C. Satchel, "Composition of reduction cell anode gas during normal conditions and anode effects," *Light Metals*, pp. 325-333, 1995.
- [50] R. J. Tosta and E. M. Inzunza, "Structural evaluation of coke of petroleum and coal tar pitch for the elaboration of anodes in the industry of the aluminum," *Light Metals*, pp. 887-892, 2008.
- [51] L. X. Wang and J. M. Mendel, "Adaptive minimum prediction-error deconvolution and source wavelet estimation using Hopfield neural networks," *Geophysics*, Volume 57, pp. 670-679, 1992.
- [52] P. J. Drew and J. R. Monson, "Artificial neural networks," *Surgery*, Volume 127, pp. 3-11, 2000.
- [53] Z. Huang, J. Shimeld, M. Williamson, and J. Katsube, "Permeability prediction with artificial neural network modeling in the Venture gas field, offshore eastern Canada," *Geophysics*, Volume 61, pp. 422-436, 1996.
- [54] M. T. Hagan, H. B. Demuth, M. H. Beale, and O. De Jesús, "Neural network design," Volume 20: PWS publishing company Boston, 1996.
- [55] J. Hertz, A. Krogh, and R. G. Palmer, "Introduction to the theory of neural computation," Volume. 1: Basic Books, 1991.
- [56] M. Msaaf and F. Belmajdoub, "L'application des réseaux de neurone de type «feedforward» dans le diagnostic statique," *Xème Conférence Internationale: Conception et Production Intégrées*, 2015.